BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON

BERNHARD PRAGER UND **PAUL JACOBSON**

FORTGEFÜHRT VON

FRIEDRICH RICHTER

SECHSUNDZWANZIGSTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 3 UND MEHR CYCLISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFATOMEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

LITHOPRINTERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1937

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
MARGARETE BAUMANN
ERNST BEHRLE
HORST ELSNER
ILSE GAEDE
EMIL GERISCH
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
HERMANN HOMANN
KONRAD ILBERG
BENNO KÜHN
GERHARD LANGER
ELISABETH MATERNE
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
KARL OTT
FRITZ RADT
OTTO SACHTLEBEN
DORA STERN
EUGEN WEEGMANN

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright 1937 by Julius Springer in Berlin.
Printed in Germany.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

11. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 N).

I. Stammkerne.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

IV. Carbonsäuren.

V. Sulfonsäuren.

VI. Amine.

VII. Hydrazine.

VIII. Azo-Verbindungen.

13. Verbindungen mit 5 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 5 N).

III. Oxo-Verbindungen.

IV. Triazane.

14. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 N).

I. Stammkerne.

II. Oxo-Verbindungen.

15. Verbindungen mit 7 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 7 N).

I. Stammkerne.

II. Oxo-Verbindungen.

16. Verbindungen mit 8 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 8 N).

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico-farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
Dtsch. med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLAENDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.[1]	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Klin. Wchschr.	Klinische Wochenschrift
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Photographic J.	The Photographic Journal (London)
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.[1]	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halbmonatshefte
Trans. NewfZealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Ch. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (seit 1913: Kolloid-Zeitschrift)
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	=	absolut
ac.	=	alicyclisch
äther.	=	ätherisch
AGFA	=	Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	=	aktiv
alkal.	=	alkalisch
alkoh.	=	alkoholisch
ang.	=	angular
Anm.	=	Anmerkung
ar.	=	aromatisch
asymm.	=	asymmetrisch
At.-Gew.	=	Atomgewicht
Atm.	=	Atmosphäre
Aufl.	=	Auflage
B.	=	Bildung
BASF	=	Badische Anilin- und Sodafabrik
Bd.	=	Band
ber.	=	berechnet
bezw.	=	beziehungsweise
ca.	=	circa
D	=	Dichte
D_4^{16}	=	Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	=	Darstellung
Dielektr.-Konst.	=	Dielektrizitäts-Konstante
E	=	Erstarrungspunkt
Einw.	=	Einwirkung
Ergw.	=	Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)
F	=	Schmelzpunkt
gem.	=	geminal
Hptw.	=	Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)
inakt.	=	inaktiv
K bezw. k	=	elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	=	konzentriert
korr.	=	korrigiert
Kp	=	Siedepunkt
Kp_{750}	=	Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	=	linear
m-	=	meta-
Min.	=	Minute
Mol	=	Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Mol.-Refr.	=	Molekularrefraktion
ms-	=	meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	=	Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	=	normal
o-	=	ortho-
opt.-akt.	=	optisch aktiv
p-	=	para-
prim.	=	primär
Priv.-Mitt.	=	Privatmitteilung
Prod.	=	Produkt
$^0/_0$	=	Prozent
$^0/_0$ig	=	prozentig
racem.	=	racemisch
RV	=	Reduktionsvermögen
s.	=	siehe
S.	=	Seite
s. a.	=	siehe auch
sek.	=	sekundär
s. o.	=	siehe oben
spezif.	=	spezifisch
Spl.	=	Supplement
Stde., Stdn.	=	Stunde, Stunden
stdg.	=	stündig
s. u.	=	siehe unten
symm.	=	symmetrisch
Syst. No.	=	System-Nummer[1])
Temp.	=	Temperatur
tert.	=	tertiär
Tl., Tle., Tln.	=	Teil, Teile, Teilen
V.	=	Vorkommen
verd.	=	verdünnt
vgl. a.	=	vergleiche auch
vic.	=	vicinal
Vol.	=	Volumen
wäßr.	=	wäßrig
Zers.	=	Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
^{0}	=	Celsiusgrad
^{0} absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
$m\mu$	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule



DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

11. Verbindungen mit 3 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 3 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+3}N_3$.

1. Hexahydro-1.3.5-triazin, Trimethylentriamin $C_3H_9N_3 = H_2C{<}\begin{smallmatrix}NH\cdot CH_2\\NH\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}NH$ (Ringstellungen 1–6).

Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die vom Namen „Trimethylentriamin" abgeleiteten Namen.

1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamin, trimeres Methylenmethylamin $C_6H_{15}N_3 = H_2C{<}\begin{smallmatrix}N(CH_3)\cdot CH_2\\N(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}N\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Cambier, Brochet, *Bl.* [3] **13**, 405; *C. r.* **120**, 452). — *B.* Man trägt allmählich 33%ige wäßr. Methylamin-Lösung in die äquimolekulare Menge 40%iger wäßr. Formaldehyd-Lösung unter Kühlung ein, versetzt die Lösung mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat und behandelt das ausgeschiedene Öl wiederum mit festem Kaliumhydroxyd (Henry, *Bl. Acad. Belg.* [3] **26**, 201; **28**, 359, 360; **29**, 26; vgl. Cambier, Brochet, *Bl.* [3] **13**, 404; *C. r.* **120**, 450). Beim Behandeln der warmen alkalischen Lösung von Hexamethylentetramin-methyljodid mit konz. Kalilauge und vorsichtigen Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts (Hock, D. R. P. 139394; *C.* **1903** I, 678; *Frdl.* **7**, 621). — Schwach fischartig riechende, bitter schmeckende, farblose Flüssigkeit (He.). F: —27° (He.). Kp_{758}: 166° (He.); Kp_{743}: 162,5° (korr.) (Duden, Scharff, *B.* **28**, 937 Anm. 3; *A.* **288**, 252); Kp_{26}: 68,3° (Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 381). D_4^{19}: 0,9178 (Brühl). n_α^{19}: 1,4604; n_D^{19}: 1,4632; n_β^{19}: 1,4705; n_γ^{19}: 1,4765 (Brühl). Löslich in Alkohol und Äther (He.). Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung (Hydratbildung) (He.). — Liefert mit trocknem Schwefelwasserstoff N-Methyl-thioformaldin $H_2C{<}\begin{smallmatrix}S\cdot CH_2\\S\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}N\cdot CH_3$ (Syst. No. 4397) (Delépine, *A. ch.* [7] **9**, 120; *Bl.* [3] **15**, 889). Läßt man wasserfreie Blausäure anfangs unter Eiskühlung einwirken, so entstehen Methylaminoacetonitril, cyanwasserstoffsaures Methylamin und Methyl-iminodiessigsäure-dinitril (De., *Bl.* [3] **29**, 1198). Gibt mit Schwefelkohlenstoff eine

Verbindung $C_5H_{10}N_2S_2$ (s. u.) (DE., *A. ch.* [7] **9**, 122; *Bl.* [3] **15**, 891). — $C_6H_{15}N_3 + HI$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 116°, zersetzt sich bei 122° (EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 227). Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. — $2C_6H_{15}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$ (C., BRO.). — Pikrat $C_6H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 127° bis 128° (DUDEN, SCHARFF, *B.* **28**, 937; *A.* **288**, 252). Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Formaldehyd und das Pikrat des Methylamins.

Verbindung $C_6H_{16}N_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht neben wenig Trimethylammoniumjodid beim Erhitzen des jodwasserstoffsauren Salzes des 1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamins, zuletzt auf 135° (EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 228). — Jodid $C_6H_{16}N_3 \cdot I$. Sechsseitige Tafeln. Schmilzt fast ohne Zersetzung bei 166°. Löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform. — $C_6H_{16}N_3 \cdot I + CHI_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Wird beim Schütteln mit Wasser und Äther in das Jodid $C_6H_{16}N_3 \cdot I$ und Jodoform gespalten. — Pikrat $C_6H_{16}N_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160°.

Verbindung $C_5H_{10}N_2S_2$. *B.* Beim Vermischen von 1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamin mit Schwefelkohlenstoff (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 891; *A. ch.* [7] **9**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (D., *Bl.* [3] **15**, 891; *A. ch.* [7] **9**, 122). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1095,8 kcal/Mol (D., *C. r.* **136**, 452). — Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat-Lösung entsteht Schwefelsäure (D., *Bl.* [3] **15**, 892; *A. ch.* [7] **9**, 124). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Schwefelkohlenstoff, Methylamin und Formaldehyd (D., *Bl.* [3] **15**, 892; *A. ch.* [7] **9**, 123). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol Formaldehyd-diäthylacetal, Methylamin und Dithiokohlensäure-dimethylester-methylimid (D., *Bl.* [3] **15**, 893; *A. ch.* [7] **9**, 124). Reagiert analog mit Äthyljodid unter Bildung von Dithiokohlensäure-diäthylester-methylimid (D., *C. r.* **132**, 1417).

Mono-hydroxymethylat $C_7H_{19}ON_3 = H_2C{<}{N(CH_3)\cdot CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}{>}N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{18}N_3 \cdot I$. *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamin und Methyljodid in Äther (EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 227). Nicht rein erhalten. Hygroskopisch. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

1.3.5-Triäthyl-trimethylentriamin, trimeres Methylenäthylamin $C_9H_{21}N_3 = H_2C{<}{N(C_2H_5)\cdot CH_2 \atop N(C_2H_5)\cdot CH_2}{>}N \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt allmählich 33%ige wäßr. Äthylamin-Lösung in die äquimolekulare Menge 40%iger wäßr. Formaldehyd-Lösung unter Kühlung ein, versetzt die Lösung mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat und behandelt das ausgeschiedene Öl noch einmal mit festem Kaliumhydroxyd (HENRY, *Bl. Acad. Belg.* [3] **26**, 202; **28**, 361, 362; **29**, 28; vgl. EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 217). Man erwärmt ein Gemisch aus Äthylamin und etwas mehr als 1 Mol Polyoxymethylen im Rohr auf dem Wasserbad und destilliert das ausgeschiedene, mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknete Öl (KOLOTOW, Ж. **17**, 231; *B.* **18** Ref., 611). Beim Behandeln der warmen alkalischen Lösung von Hexamethylentetramin-äthyljodid mit konz. Kalilauge und vorsichtigen Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts (HOCK, D. R. P. 139394; *C.* **1903** I, 678; *Frdl.* **7**, 621). — Farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch und bittrem Geschmack (HE.). F: —45° bis —50° (HE.). Kp_{761}: 207—208° (HE.); Kp_{15}: 97,3—99,3° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 384). $D^{18,7}$: 0,8923 (HE.); $D_4^{20,2}$: 0,8941 (B.). $n_\alpha^{20,2}$: 1,4576; $n_D^{20,2}$: 1,4604; $n_\beta^{20,2}$: 1,4672; $n_\gamma^{20,2}$: 1,4729 (B.). Löslich in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis (HE.). Löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung (Hydratbildung) (HE.), beim Erhitzen teilt sich die Lösung in zwei Schichten (K.; HE.). — Wird durch kalte verdünnte Salzsäure in Formaldehyd und Äthylamin gespalten (K.). — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 123° (Zers.) (EINHORN, PRETTNER, *A.* **334**, 218). — $C_9H_{21}N_3 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (Zers.) (EI., P., *B.* **35**, 2943; *A.* **334**, 218). Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. Wird von verdünnter Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Formaldehyd und Äthylamin gespalten. Liefert beim Erhitzen auf 80—90° geringe Mengen einer isomeren Verbindung $C_9H_{22}N_3 \cdot I$ (s. u.). — Pikrate: $C_9H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 65° (EI., P., *A.* **334**, 219). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — $C_9H_{21}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Pulver (EI., P., *A.* **334**, 219). F: 96—98° (EI., P., *A.* **334**, 212).

Verbindung $C_9H_{22}N_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen des jodwasserstoffsauren Salzes des 1.3.5-Triäthyl-trimethylentriamins auf 80—90° oder beim Kochen von 1.3.5-Triäthyl-trimethylentriamin-monojodmethylat mit Alkohol (EINHORN, PRETTNER, *B.* **35**, 2944; *A.* **334**, 220). Das Bromid erhält man aus dem Jodid bei Einw. von Silberbromid (EI., P., *A.* **334**, 225). — Bromid $C_9H_{22}N_3 \cdot Br$. Tafeln (aus Alkohol + Essigester). F: 182°. — Jodid $C_9H_{22}N_3 \cdot I$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 199—200°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; die wäßr. Lösung reagiert neutral. Einw. von konz. Kalilauge:

EI., P. — $C_9H_{22}N_3\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 215°. — $C_9H_{22}N_3\cdot I + CHI_3$. Nadeln (aus Chloroform). F: 133—134°. — Pikrat $C_9H_{22}N_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 108°.

Verbindung $C_7H_{14}N_2S_2$. *B.* Aus 1.3.5-Triäthyl-trimethylentriamin und Schwefelkohlenstoff (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 899). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 75°.

Mono-hydroxymethylat $C_{10}H_{25}ON_3 = H_2C{<}{N(C_2H_5)\cdot CH_2 \atop N(C_2H_5)\cdot CH_2}{>}N(C_2H_5)(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{24}N_3\cdot I$. *B.* Aus 1.3.5-Triäthyl-trimethylentriamin und Methyljodid in Äther (EINHORN, PRETTNER, *B.* **35**, 2943; *A.* **334**, 219). Zerfließliches Pulver (aus Chloroform + Essigester). F: 98—99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Liefert beim Kochen mit Alkohol das Jodid der Verbindung $C_9H_{22}N_3\cdot OH$ (S. 2).

1.3.5-Tripropyl-trimethylentriamin, trimeres Methylenpropylamin $C_{12}H_{27}N_3 = H_2C{<}{N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \atop N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog 1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamin aus Formaldehyd und Propylamin (HENRY, *Bl. Acad. Belg.* [3] **26**, 203; **29**, 30). — Farblose Flüssigkeit von bittrem und brennendem Geschmack (H.). Erstarrt noch nicht bei —75° (H.). Kp_{757}: 248—250° (H.); Kp_{18}: 132,3—134,3° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 387). $D_4^{18,8}$: 0,8795; $n_\alpha^{18,8}$: 1,4571; $n_D^{18,8}$: 1,4597; $n_\beta^{18,8}$: 1,4663; $n_\gamma^{18,8}$: 1,4717 (B.). Löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser (H.).

1.3.5-Tributyl-trimethylentriamin, trimeres Methylenbutylamin $C_{15}H_{33}N_3 = H_2C{<}{N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \atop N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog 1.3.5-Trimethyl-trimethylentriamin aus Formaldehyd und Butylamin (FRANCHIMONT, VAN ERP, *R.* **15**, 169). — Farbloses, schwach aminartig riechendes Öl. Bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Kp_{10-12}: 146—149°. Mit Wasserdampf flüchtig. D^{15}: 0,8772. Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit Natrium und siedendem Alkohol Butylamin und Methylbutylamin (?). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 150° entstehen Butylamin und Ameisensäure.

1.3.5-Triphenyl-trimethylentriamin, trimeres Methylenanilin, Anhydroformaldehydanilin $C_{21}H_{21}N_3 = H_2C{<}{N(C_6H_5)\cdot CH_2 \atop N(C_6H_5)\cdot CH_2}{>}N\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **25**, 2021, 2028; PULVERMACHER, *B.* **25**, 2765; CAMBIER, BROCHET, *Bl.* [3] **13**, 413) und ebullioskopisch (BISCHOFF, *B.* **31**, 3251) in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Anilin und Formaldehyd in wäßr. Lösung (TOLLENS, *B.* **17**, 657; PRATESI, *G.* **14**, 352; WELLINGTON, T., *B.* **18**, 3309; v. M., PL., *B.* **25**, 2028) oder wäßrig-alkoholischer Lösung (PU., *B.* **25**, 2765). Beim Erwärmen von Polyoxymethylen mit Anilin in 95%igem Alkohol (KOLOTOW, Ж. **17**, 237; *B.* **18** Ref., 612). Beim Erhitzen von Hexamethylentetramin mit 4 Mol Anilin auf 190° (HARTUNG, *J. pr.* [2] **46**, 18). Aus Methylen-dianilin beim Erwärmen der alkoh. Lösung für sich (EBERHARDT, WELTER, *B.* **27**, 1805; HOUBEN, ARNOLD, *B.* **41**, 1577) oder beim Schütteln der alkoh. Lösung mit überschüssiger 33%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung (BI., *B.* **31**, 3250). — Prismen (aus Äther oder Chloroform + Alkohol) oder Nadeln (aus Ligroin). F: 143° (BI.), 141° (PU.), 140—141° (PR.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Äther, leicht in Chloroform und Benzol (T.). — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen auf höchstens 145° eine Verbindung $C_{14}H_{14}N_2$(?) vom Schmelzpunkt 177—178° (BI.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; *Frdl.* **7**, 24; Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134; *Frdl.* **7**, 26), bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (v. M., PL.) oder mit Zinnstaub und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **28**, 1229) Methylanilin. Reagiert mit Natriumdisulfit unter Bildung des Natriumsalzes der Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$ (Bd. XII, S. 184) (BASF D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315; *Frdl.* **6**, 534). Einw. von Schwefelwasserstoff: v. M., PL. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° in Anilin und Formaldehyd (Ko.). Beim Behandeln mit Säuren, z. B. konz. Salzsäure in der Kälte entsteht der polymere Anhydro-[4-amino-benzylalkohol] (Bd. XIII, S. 621) (KALLE & Co., D. R. P. 95184; *C.* **1898** I, 541; *Frdl.* **4**, 52). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Formaldehyd eine tiefrote Lösung, aus der auf Zusatz von Kalilauge Anilin und eine gelbe, diazotierbare Base ausgeschieden wird (CURTIUS, DARAPSKY, *J. pr.* [2] **63**, 442). Gibt mit Phenol auf dem Wasserbad oder in Gegenwart von Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temperatur [2-Oxy-benzyl]-anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 109498; *C.* **1900** II, 457; *Frdl.* **5**, 89). Liefert mit Eisessig bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur Isoanhydroformaldehydanilin (S. 4) (ERDMANN, D. R. P. 121506; *C.* **1901** II, 72; *Frdl.* **6**,

79). Gibt bei Behandlung mit wasserfreier Blausäure in der Kälte (v. M., Pl.) oder beim Erhitzen mit wäßr. Blausäure auf 100° (BASF, D. R. P. 157617; *C.* **1905** I, 316; *Frdl.* **8**, 399) oder bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit Natriumdisulfit und Kaliumcyanid (BASF, D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315; *Frdl.* **6**, 535; Bucherer, Schwalbe, *B.* **39**, 2800) Anilinoessigsäurenitril. Bei Einw. von Benzaldehyd und Cyankalium auf Anhydroformaldehydanilin erhält man Anilinoessigsäure-benzalamid und α-Oxy-β-anilino-α-benzalamino-propionsäure (v. M., Pl., Luppe, *B.* **31**, 2708). Beim Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin und wenig Alkohol auf 100° bildet sich Methylen-dianilin (Bd. XII, S. 184) (Eberhardt, Welter, *B.* **27**, 1806). Läßt man Anilin und salzsaures Anilin in der Kälte auf Anhydroformaldehydanilin einwirken, so entsteht [4-Amino-benzyl]-anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 87934; *Frdl.* **4**, 66). Erhitzt man Anhydroformaldehydanilin mit Anilin und salzsaurem Anilin, so erhält man 4.4'-Diamino-diphenylmethan (Höchster Farbw., D. R. P. 53937; *Frdl.* **2**, 53). Beim Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin, salzsaurem Anilin und Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Eisenchlorür auf ca. 170° bildet sich salzsaures Pararosanilin (H. F., D. R. P. 61146; *Frdl.* **3**, 112). Liefert beim Stehenlassen mit Phenylisocyanat in trocknem Benzol N.N'-Diphenyl-N.N'-methylen-harnstoff (Bd. XXIV, S. 2) (Senier, Shepheard, *Soc.* **95**, 504). Reagiert analog mit α-Naphthylisocyanat in Äther unter Bildung von N-Phenyl-N'-α-naphthyl-N.N'-methylen-harnstoff (Se., Sh.). Beim Erhitzen mit p-Tolylsenföl auf 200° entstehen 3-Phenyl-2-thion-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Bd. XXIV, S. 131) und andere Produkte (Se., Sh.). — $2C_{21}H_{21}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Krystallinisch (Pr.).

Verbindung $(C_7H_7N)_x$ (Isoanhydroformaldehydanilin). *B.* Bei der Einw. von Eisessig auf Anhydroformaldehydanilin bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur und Versetzen der gelbroten Lösung mit Wasser (Erdmann, D. R. P. 121506; *C.* **1901** II, 72; *Frdl.* **6**, 79, 81). — Blaßgelb, amorph. F: ca. 120°. Leicht löslich in Eisessig, sonst unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Erweicht beim Kochen mit Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Anilin und p-Toluidin. Gibt beim Stehenlassen mit Formaldehyd in salzsaurer oder essigsaurer Lösung ein amorphes Kondensationsprodukt. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat $[C_7H_6N(CO\cdot CH_3)]_x$.

1.3.5-Tris-[4-chlor-phenyl]-trimethylentriamin, trimeres Methylen-4-chloranilin, Anhydroformaldehyd-p-chloranilin $C_{21}H_{18}N_3Cl_3 = H_2C{<}{N(C_6H_4Cl)\cdot CH_2 \atop N(C_6H_4Cl)\cdot CH_2}{>}N\cdot C_6H_4Cl$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (Bischoff, Reinfeld, *B.* **36**, 47). — *B.* Neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 225° beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-anilin mit Formaldehyd-Lösung (B., R., *B.* **36**, 47). Beim Kochen der Verbindung vom Schmelzpunkt 225° mit Benzol (B., R.). — Krystalle (aus Äther). F: 157°. Leicht löslich in Äther. — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 150° in die Verbindung vom Schmelzpunkt 225° über.

1.3.5-Tri-o-tolyl-trimethylentriamin, trimeres Methylen-o-toluidin, Anhydroformaldehyd-o-toluidin $C_{24}H_{27}N_3 = H_2C{<}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und Formaldehyd-Lösung (Wellington, Tollens, *B.* **18**, 3307). — Blättchen. Schmilzt etwas oberhalb 100° (Eberhardt, Welter, *B.* **27**, 1808). Reagiert mit Natriumdisulfit unter Bildung der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3Na)$ (Bd. XII, S. 788) (BASF, D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315; *Frdl.* **6**, 534). Beim Eintragen von Anhydroformaldehyd-o-toluidin in auf 150° erhitztes β-Naphthol und Destillieren des Reaktionsprodukts entsteht 5-Methyl-1.2-benzo-acridin (Ullmann, D. R. P. 123260; *C.* **1901** II, 568; *Frdl.* **6**, 464). Beim Erhitzen mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin bei Gegenwart von o-Nitro-toluol und Eisenfeile oder Eisenchlorür auf ca. 170° entsteht das salzsaure Farbsalz des 4.4'.4''-Triamino-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinols (Neufuchsin, Bd. XIII, S. 771) (Höchster Farbw., D. R. P. 59775; *Frdl.* **3**, 114).

1.3.5-Tri-p-tolyl-trimethylentriamin, trimeres Methylen-p-toluidin, Anhydroformaldehyd-p-toluidin $C_{24}H_{27}N_3 = H_2C{<}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol (Bischoff, *B.* **31**, 3253; Miller, Wagner, *Am. Soc.* **54** [1932], 3699, 3704), kryoskopisch in Benzol, Nitrobenzol, Äthylenbromid und Dioxan (M., W.) bestimmt. — *B.* Neben der Verbindung $(C_8H_9N)_x$ (S. 5) bei der Einw. von p-Toluidin auf Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (Wellington, Tollens, *B.* **18**, 3302). Neben der Verbindung $(C_8H_9N)_x$ beim Erwärmen von Methylen-di-p-toluidin (Bd. XII, S. 908) mit Formaldehyd-Lösung (Eibner, *A.* **302**, 351). Aus Methylen-di-p-toluidin bei längerem Kochen mit Alkohol (Eberhardt, Welter, *B.* **27**, 1809). — Nadeln (aus Äther). F: 127—128° (Ei.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Äther und Benzol (W., T.).

Löslich in warmer Salzsäure unter Rotfärbung und Zersetzung (W., T.). — Geht beim Sublimieren in die Verbindung $(C_8H_9N)_x$ über (Bi.). Reagiert mit Natriumdisulfit unter Bildung der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3Na)$ (Bd. XII, S. 908) (BASF, D. R. P. 132621; *C.* **1902** II, 315; *Frdl.* **6**, 534). Beim Erhitzen von Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit β-Naphthol auf 160—200° entstehen 7-Methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin, 7-Methyl-1.2-benzo-acridin und eine gelbe, bei ca. 280° schmelzende Verbindung $C_{28}H_{21}ON$ (Bd. XX, S. 509, Zeile 21 v. u.) (Ullmann, Naef, *B.* **33**, 909; U., D. R. P. 117172; *C.* **1901** I, 348; *Frdl.* **6**, 462). Bei der Kondensation von Anhydroformaldehyd-p-toluidin mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid bilden sich p-Toluidinoessigsäure-amid, p-Toluidinoessigsäure-benzalamid und α-Oxy-β-p-toluidino-α-benzalamino-propionsäure (v. Miller, Plöchl, Sieber, *B.* **31**, 2711). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—220° 2.7-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin, das zum Teil in 2.7-Dimethyl-acridin übergeht (Ullmann, *B.* **36**, 1018, 1020).

Über eine Verbindung $C_{16}H_{18}N_2$ oder $C_{17}H_{18}N_2$, die früher als Anhydroformaldehyd-p-toluidin aufgefaßt wurde, s. Bd. XII, S. 901; vgl. Eisner, Wagner, *Am. Soc.* **56** [1934], 1938; Spielman, *Am. Soc.* **57** [1935], 583.

Verbindung $(C_8H_9N)_x$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 225—227° (Zers.) (Eibner, *A.* **302**, 352). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (Ei.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Formaldehyd-Abspaltung (Wellington, Tollens, *B.* **18**, 3304; Ei.).

1.3.5-Tribenzyl-trimethylentriamin, trimeres Methylenbenzylamin $C_{24}H_{27}N_3 = H_2C{<}\begin{matrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}{>}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßrigen Lösung von Hexamethylentetramin-benzylchlorid (Bd. I, S. 588) mit konz. Kalilauge und vorsichtigen Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 180—200° (Hock, D. R. P. 139394; *C.* **1903** I, 678; *Frdl.* **7**, 621). — Kp: 230—240°.

1.3.5 - Tris - [5.6.7.8 - tetrahydro - naphthyl - (2)] - trimethylentriamin, trimeres Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin $C_{33}H_{39}N_3 = H_2C{<}\begin{matrix}N(C_{10}H_{11})\cdot CH_2\\N(C_{10}H_{11})\cdot CH_2\end{matrix}{>}N\cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Aus ar.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Formaldehyd in Alkohol, neben polymerem Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1199) (Smith, *Soc.* **85**, 733). Aus polymerem Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin beim Behandeln mit siedendem Benzol (S., *Soc.* **85**, 735). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 121°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Petroläther. — Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol entsteht Methyl-[ar.-tetrahydro-β-naphthylamin]. Bildet ein unbeständiges Perbromid. Beim Behandeln mit verd. Säuren tritt Zersetzung ein unter Bildung von ar.-Tetrahydro-β-naphthylamin. Geht beim Eindampfen der alkoh. Lösung teilweise in das polymere Methylen-ar.-tetrahydro-β-naphthylamin über. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig eine blutrote Färbung.

1.3.5 - Tris - [4 - methoxy - phenyl] - trimethylentriamin, trimeres Methylen-p-anisidin, Anhydroformaldehyd - p - anisidin $C_{24}H_{27}O_3N_3 = H_2C{<}\begin{matrix}N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\\N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}{>}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin in Alkohol und Formaldehyd-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Bischoff, Reinfeld, *B.* **36**, 48). Aus Methylen-di-p-anisidin beim Umkrystallisieren aus Alkohol (B., R., *B.* **36**, 49). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°.

1.3.5-Tribenzoyl-trimethylentriamin, trimeres Methylen-benzamid $C_{24}H_{21}O_3N_3 = H_2C{<}\begin{matrix}N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf eine mit Formaldehyd-Lösung versetzte wäßrige Lösung von Ammoniumchlorid und überschüssigem Alkali (Duden, Scharff, *A.* **288**, 251). Neben N.N-Bis-[benzaminomethyl]-benzamid (Bd. IX, S. 209) aus Hexamethylentetramin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (D., Sch., *A.* **288**, 247). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 220—221°. Sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform. Wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren in Ammoniak, Formaldehyd und Benzoesäure gespalten.

1.3.5-Trioxy-trimethylentriamin, trimeres Formaldoxim $C_3H_9O_3N_3 = H_2C{<}{N(OH)\cdot CH_2 \atop N(OH)\cdot CH_2}{>}N\cdot OH$ s. Bd. I, S. 621.

1.3.5-Tribenzolsulfonyl-trimethylentriamin, trimeres Methylen-benzolsulfamid $C_{21}H_{21}O_6N_3S_3 = H_2C{<}{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \atop N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{>}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (MAGNUS-LEWY, *B.* **26**, 2149). — *B.* Neben N.N'-Dibenzolsulfonyl-dimethylendiamin (Bd. XXIII, S. 2) bei wiederholtem Eindampfen einer alkoh. Lösung von Benzolsulfamid mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von wenig Salzsäure auf dem Wasserbad (M.-L., *B.* **26**, 2149). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Alkalilaugen. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° in Benzol, Schwefelsäure, Ammoniak und Formaldehyd.

1.3.5-Trinitroso-trimethylentriamin $C_3H_6O_3N_6 = H_2C{<}{N(NO)\cdot CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}{>}N\cdot NO$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig (MAYER, *B.* **21**, 2885) und ebullioskopisch in Alkohol (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 223, 237) bestimmt. — *B.* Bei schnellem Eintragen einer Lösung von überschüssigem Natriumnitrit in eine gekühlte Lösung von Hexamethylentetramin in verd. Salzsäure (M., *B.* **21**, 2883). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 105—106° (M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 747 kcal/Mol (DELÉPINE, *Bl.* [3] **15**, 1202). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwerer in warmem Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Natronlauge 1.3.5-Triamino-trimethylentriamin (isoliert als 1.3.5-Tris-salicylalamino-trimethylentriamin) (D., SCH.). Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Säuren hauptsächlich in Formaldehyd und Stickstoff (M.).

1.3.5-Tris-salicylalamino-trimethylentriamin $C_{24}H_{24}O_3N_6 = H_2C{<}{N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2 \atop N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2}{>}N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man behandelt 1.3.5-Trinitroso-trimethylentriamin mit Zinkstaub und Natronlauge, versetzt die filtrierte Lösung mit Salicylaldehyd und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 238, 239). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 139—140°. Fast unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform. — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Hydrazin, Formaldehyd und Salicylaldehyd.

2. 2.4.6-Trimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin, 2.4.6-Trimethyl-trimethylentriamin, Triäthylidentriamin, trimeres „Äthylidenimin" $C_6H_{15}N_3 = CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\cdot CH(CH_3)}{>}NH$ [1].

B. Beim Stehenlassen von Aldehydammoniak (S. 7) über konz. Schwefelsäure bei vermindertem Druck (DELÉPINE, *C. r.* **125**, 952; *Bl.* [3] **19**, 16; *A. ch.* [7] **16**, 104). — Krystalle (aus Chloroform). F: 85° (D., *C. r.* **125**, 952; *Bl.* [3] **19**, 17; *A. ch.* [7] **16**, 106). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 123—124° unter teilweiser Zersetzung (D., *C. r.* **125**, 952; *Bl.* [3] **19**, 17; *A. ch.* [7] **16**, 106). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1041,4 kcal/Mol (D., *C. r.* **125**, 953; *Bl.* [3] **19**, 18; *A. ch.* [7] **16**, 107). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigsäure (D., *C. r.* **125**, 952; *Bl.* [3] **19**, 17; *A. ch.* [7] **16**, 105). Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol: D., *C. r.* **125**, 953; *Bl.* [3] **19**, 17; *A. ch.* [7] **16**, 106. — Ist bei 261° fast völlig in Äthylidenimin gespalten (D., *C. r.* **125**, 952; *Bl.* [3] **19**, 18; *A. ch.* [7] **16**, 107). Geht bei Behandlung mit Wasser in Aldehydammoniak über (D., *Bl.* [3] **19**, 17; *A. ch.* [7] **16**, 106; ASCHAN, *B.* **48**, 877). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion Äthylamin (KNUDSEN, D. R. P. 143197; *C.* **1903** II, 271; *Frdl.* **7**, 24; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148054; *C.* **1904** I, 134; *Frdl.* **7**, 26) und Diäthylamin (K., *B.* **42**, 3997, 4002). Bei der Einw. von nitrosen Gasen in Chloroform unter Kühlung mit Methylchlorid entsteht 1.3.5-Trinitroso-2.4.6-trimethyl-trimethylentriamin (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 854; *Bl.* [4] **1**, 591). Gibt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkoh. Lösung Thialdin (Syst. No. 4397); bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel oder bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf geschmolzenes Triäthylidentriamin entsteht außerdem ein Öl (Kp_{15}: 110°), das bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkoh. Lösung

---

[1]) Nach neueren Untersuchungen von ASCHAN (*B.* **48** [1915], 874) ist es wenig wahrscheinlich, daß dem trimeren Äthylidenimin und seinem Trihydrat, dem Aldehydammoniak, ein Triazinring zugrunde liegt; eindeutige strukturelle Ausdrücke sind für diese Verbindungen jedoch noch nicht gefunden worden. Als wahrscheinliche Konstitutionsformeln werden von ASCHAN $CH_3\cdot CH:N\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2 + 2\,H_2O$ vorgeschlagen.

ebenfalls in Thialdin übergeht (D., *C. r.* **128**, 107; *Bl.* [3] **21**, 63; *A. ch.* [7] **16**, 114). Bei der Einw. von wasserfreier Blausäure auf Triäthylidentriamin ohne Lösungsmittel oder in Chloroform oder Äther bei 0° entstehen α-Amino-propionitril und α.α'-Imino-dipropionitril (Bd. IV, S. 398) (D., *Bl.* [3] **29**, 1182). — $C_6H_{15}N_3 + 3BiCl_3$. Hellbraune Krystalle. Unlöslich in den organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure und Salpetersäure (Vanino, Hartl, *Ar.* **244**, 218). Beständig gegen siedendes Wasser und Kalilauge. Gibt mit Kaliumjodid eine rotbraune Färbung. — Pikrat $C_6H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. *B.* Bei der Einw. von Pikrinsäure auf Aldehydammoniak oder Triäthylidentriamin in Alkohol (D., *C. r.* **125**, 954; *Bl.* [3] **19**, 20; *A. ch.* [7] **16**, 110). Gelbe Nadeln mit $1 C_2H_5 \cdot OH$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°. Die wäßr. Lösung zersetzt sich unter Bildung von Aldehyd und Ammoniumpikrat.

Trihydrat, Aldehydammoniak $C_6H_{15}N_3 + 3H_2O$ [1]. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die äther. Lösung von Acetaldehyd (Liebig, *A.* **14**, 135, 144; vgl. hierzu die Darstellung von Acetaldehyd, Bd. I, S. 596). — Stark lichtbrechende, rhomboederähnliche Krystalle von ammoniakartigem und terpentinähnlichem Geruch (L.). F: 95—99° (Aschan, *B.* **48** [1915], 883). Dampfdichte unter verschiedenen Temperatur- und Druck-Bedingungen: Blackman, *C.* **1909** I, 1528; vgl. Delépine, *C. r.* **125**, 953; *Bl.* [3] **19**, 19; *A. ch.* [7] **16**, 108. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1039,6 kcal/Mol (Delépine, *C. r.* **125**, 953; *Bl.* [3] **19**, 19; *A. ch.* [7] **16**, 109). In Wasser in jedem Verhältnis löslich, etwas schwerer löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (L.). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (L.). Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser: Beckmann, *Ph. Ch.* **2**, 727; Delépine, *C. r.* **125**, 953; *Bl.* [3] **19**, 18; *A. ch.* [7] **16**, 107; Aschan, *B.* **48** [1915], 875, 884. Einfluß von Aldehydammoniak auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: Gouy, *A. ch.* [8] **9**, 100. — Geht beim Stehenlassen über konz. Schwefelsäure bei vermindertem Druck in Triäthylidentriamin (S. 6) über (Delépine, *C. r.* **125**, 952; *Bl.* [3] **19**, 16; *A. ch.* [7] **16**, 104). Liefert beim Erhitzen für sich auf dem Wasserbad neben Ammoniak und anderen leicht flüchtigen Produkten Oxytetraldin (S. 8) (Heintz, Wislicenus, *J. pr.* [1] **76**, 116; *J.* **1858**, 347; vgl. Schiff, *A. Spl.* **6**, 9); erhitzt man im Rohr auf 120° und destilliert das Reaktionsgemisch, so erhält man außerdem Oxypentaldin (S. 8) (v. Babo, *J. pr.* [1] **72**, 97; *J.* **1857**, 387). Beim Erhitzen von Aldehydammoniak in alkoh. Lösung auf 120—130° entstehen 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (Bd. XX, S. 248) und andere Produkte (Ador, Baeyer, *A.* **155**, 297). Gibt beim Behandeln mit alkal. Alkalihypochlorit-Lösung bei höherer Temperatur Methan und 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (Oechsner de Coninck, *C. r.* **126**, 1042); bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Chlorparaldimin $CH_3 \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH(CH_3)}{O \cdot CH(CH_3)}}{>}NCl$ (Syst. No. 4397) oder, wenn man das Reaktionsgemisch sofort mit Essigsäure ansäuert, 1.3.5-Trichlor-2.4.6-trimethyl-trimethylentriamin (S. 9) (Delépine, *C. r.* **128**, 106; *Bl.* [3] **21**, 61). Bei der Oxydation mit neutraler Sulfomonopersäure-Lösung entsteht Acethydroxamsäure (Bamberger, Seligman, *B.* **36**, 817). Elektrolytische Reduktion s. bei Triäthylidentriamin, S. 6. Bei Behandlung von Aldehydammoniak mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht Nitrosoparaldimin $CH_3 \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH(CH_3)}{O \cdot CH(CH_3)}}{>}N \cdot NO$ (Syst. No. 4397) (Curtius, Jay, *B.* **23**, 744). Über die Einw. von nitrosen Gasen auf 2.4.6-Trimethyl-trimethylentriamin s. S. 6. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung entsteht Thialdin (Syst. No. 4397) (Wöhler, Liebig, *A.* **61**, 2). Liefert beim Erhitzen mit 20%igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 140—150° neben anderen Produkten Hexaäthylidentetramin (Bd. I, S. 730) (Kudernatsch, *M.* **21**, 137; vgl. Delépine, *C. r.* **144**, 855; *Bl.* [4] **1**, 593). Wird schon durch das Kohlendioxyd der Luft unter Abspaltung von Acetaldehyd zersetzt (Ljubawin, Ж. **7**, 282; *B.* **8**, 1684). Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Silbersulfat erhält man ein Salz der Zusammensetzung $C_6H_{15}N_3 + NH_3 + Ag_2SO_4 + 3H_2O$, eine Verbindung $C_8H_{20}N_4 + Ag_2SO_4 + 3H_2O$ (Tafeln) und eine Verbindung $C_8H_{20}N_4 + Ag_2SO_4 + 6H_2O$ (Prismen) (Mixter, *J.* **1879**, 402). — Reagiert mit Dinitromethan unter Bildung von α.α-Dinitro-β-amino-propan (Duden, Bock, Reid, *B.* **38**, 2038). Beim Erhitzen einer mit Acetaldehyd versetzten alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak im geschlossenen Gefäß auf 50—60° entsteht Oxytrialdin (S. 8) (Schiff, *A. Spl.* **6**, 8). Beim Erhitzen mit 3 Mol Paraldehyd im Autoklaven auf 220° entstehen 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (Plath, *B.* **21**, 3086; vgl. Dürkopf, *B.* **20**, 444; Ladenburg, *A.* **247**, 42), α-Picolin (Dürkopf, Schlaugk, *B.* **21**, 297), x.x.x-Trimethyl-pyridin(?) (Bd. XX, S. 252) (Auerbach, *B.* **25**, 3486) und andere Produkte (vgl. a. Tschitschibabin, Oparina, *J. pr.* [2] **107** [1924], 139; Ж. **54** [1924], 422). Beim Erhitzen mit Aceton auf 200° entstehen 2.4.6-Trimethyl-pyridin (Bd. XX, S. 250) und 2.4.6-Trimethyl-piperidin (Bd. XX, S. 126) (Dürkopf, *B.* **21**, 2713). Bei monatelanger Einw. von 3%iger Blausäure auf Aldehydammoniak entstehen die Monoamide der beiden

[1]) Siehe Fußnote auf S. 6.

diastereoisomeren α.α'-Imino-dipropionsäuren, α.α'-Imino-di-propionsäure-imid (Bd. XXIV, S. 299), Alanin und amorphe Produkte; die Reaktion wird durch Einw. von Licht beschleunigt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 1674; **39**, 3944; *R. A. L.* [5] **15** II, 589; *G.* **37** I, 267). Beim Eindampfen von Aldehydammoniak mit Blausäure erhielten ERLENMEYER, PASSAVANT (*A.* **200**, 137; vgl. H. STRECKER, *A.* **130**, 222) α-Amino-propionsäure-nitril, α.α'-Imino-dipropionitril A und braune, amorphe Produkte. Beim Stehenlassen eines vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuerten Gemisches aus Aldehydammoniak und 30%iger Blausäure erhält man α-Amino-propionsäure-nitril, α.α'-Imino-dipropionitril A, Hydrocyanaldin und Parahydrocyanaldin (Bd. IV, S. 399) (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* **200**, 121; vgl. A. STRECKER, *A.* **91**, 349; URECH, *B.* **6**, 1115). Liefert beim Erhitzen mit Blausäure und überschüssiger Salzsäure Alanin (A. STRECKER, *A.* **75**, 29) und andere Produkte (HEINTZ, *A.* **160**, 36; **165**, 44). Über den Verlauf der Reaktion zwischen Aldehydammoniak und Blausäure vgl. ferner LJUBAWIN, Ж. **13**, 504; *B.* **14**, 2686; DELÉPINE, *Bl.* [3] **29**, 1178; STADNIKOW, *B.* **40**, 1014. Beim Behandeln von Aldehydammoniak mit Kaliumcyanid und Kaliumcyanat in saurer Lösung entstehen 5-Methyl-hydantoin (Bd. XXIV, S. 279) (URECH, *B.* **6**, 1113; HEINTZ, *A.* **169**, 125), α-Ureido-propionsäure-nitril und α-Ureido-propionsäure-amid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 14). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in Aldehydammoniak entsteht Äthylidenbis-benzamid (LIMPRICHT, *A.* **99**, 119). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Cyanessigester in alkoh. Lösung 2-Oxy-2.3-dimethyl-4-cyan-pyrrolidon-(5)(?) (Bd. XXII, S. 370) (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 550). Gibt bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester in der Kälte Äthylidendiurethan, in der Wärme Acetaldehyd und Urethan (SCHMID, *J. pr.* [2] **24**, 123; vgl. WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 154). Beim Vermischen mit Phenylisocyanat in Alkohol-Äther erhält man 1-Phenyl-6-oxo-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (Syst. No. 3871) (DIXON, *Soc.* **61**, 521). Liefert beim Kochen mit Dicyandiamid in Wasser 1-Cyan-6-imino-2.4-dimethylhexahydro-1.3.5-triazin (POHL, *J. pr.* [2] **77**, 538). Gibt bei Einw. von Phenylsenföl 1-Phenyl-6-thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (SCHIFF, *B.* **9**, 567; DI., *Soc.* **53**, 416; **61**, 518 Anm.). Beim Behandeln mit Thioharnstoff in heißem Wasser entsteht 6-Thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (NENCKI, *B.* **7**, 162; DI., *Soc.* **61**, 510). Beim Eintragen von Schwefelkohlenstoff in die alkoh. Lösung erhält man Carbothialdin (S. 9) (REDTENBACHER, LIEBIG, *A.* **65**, 43). Beim Erwärmen von 2 Mol Acetessigester mit etwas mehr als 1 Mol Aldehydammoniak entsteht 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XXII, S. 147) (HANTZSCH, *A.* **215**, 8). Erhitzt man 1 Mol Acetessigester mit 1 Mol Aldehydammoniak und etwas mehr als 1 Mol Acetaldeyhd auf 100°, so erhält man 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 51) (R. MICHAEL, *B.* **18**, 2022). Über die Einw. von Natriumacetessigester auf Aldehydammoniak s. A. MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 457. Einw. von Diacetonitril auf Aldehydammoniak in wäßr. Lösung: RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 553. — Giftwirkung: GIBBS, REICHERT, *Am.* **13**, 367.

Oxytrialdin $C_6H_{11}ON$. *B.* Beim Erhitzen einer mit Acetaldehyd versetzten alkoh. Lösung von Aldehydammoniak im geschlossenen Gefäß auf 40—60° (SCHIFF, *A. Spl.* **6**, 8). Beim Kochen von Hydracetamid (Bd. I, S. 608) mit Wasser oder Säuren (SCH., *A. Spl.* **6**, 4, 5). Beim Erhitzen von Monoäthylidenharnstoff (Bd. III, S. 60) auf 160—180° (SCH., *A.* **151**, 207). — Amorphes, braungelbes, hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, sehr schwer in Benzin, leichter in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (SCH., *A. Spl.* **6**, 6). — Salze: SCH., *A. Spl.* **6**, 6. — $C_6H_{11}ON + HCl$. — $2C_6H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Rotbrauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $C_6H_{11}ON + C_2H_2O_4$ (bei 140°). Braunrot, amorph. Löslich in Wasser.

Oxytetraldin $C_8H_{13}ON$. *B.* Aus Aldehydammoniak beim Erhitzen für sich auf dem Wasserbad (HEINTZ, WISLICENUS, *J. pr.* [1] **76**, 116; *J.* **1858**, 347) oder im Rohr auf 120° und Destillieren des Reaktionsgemisches (v. BABO, *J. pr.* [1] **72**, 97; *J.* **1857**, 387). Beim Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 110—120° (SCHIFF, *A. Spl.* **6**, 10). — Gelbbraunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol (H., W.), löslich in Wasser (SCH.), unlöslich in Äther (H., W.). — Geht beim Erhitzen auf 140—150° teilweise in Oxypentaldin über (SCH.). — $2C_8H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 130°) (SCH.). — Oxalat $C_8H_{13}ON + C_2H_2O_4$ (bei 140°). Amorph. Hygroskopisch; leicht löslich in Wasser (SCH.).

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}ON$. *B.* Entsteht neben Oxytetraldin und anderen leicht flüchtigen Produkten beim Erhitzen von Aldehydammoniak im Rohr auf 120° und Destillieren des Reaktionsgemisches (v. BABO, *J. pr.* [1] **72**, 97; *J.* **1857**, 387; vgl. SCHIFF, *A. Spl.* **6**, 10). — Dunkelbraun, amorph. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; schmeckt bitter (SCHIFF, *A. Spl.* **6**, 15). — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 140°). Brauner, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (SCH.). — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Flocken (SCH.).

Verbindung $C_2H_7O_3NS$. Das S. 9 beschriebene Präparat von PETERSEN, BUNTE ist sehr wahrscheinlich Aminoäthansulfonsäure $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot SO_3H$ (vgl. SCHROETER, *B.* **66**

[1933], 1039; BACKER, MULDER, *R.* **53** [1934], 1121); über die Konstitution des Präparats von REDTENBACHER kann nichts ausgesagt werden.

a) Präparat von Redtenbacher. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine alkoh. Lösung von Aldehydammoniak unter Kühlung (R., *A.* **65**, 40). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (R.). 1 Tl. löst sich in 1,4 Tln. Wasser von 16° (BUNTE, *A.* **170**, 313). — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 100°, langsam schon beim Stehenlassen an der Luft oder beim Eindunsten der alkoh. Lösung (R.). Zerfällt beim Behandeln mit starken Säuren in Acetaldehyd, Ammoniak und Schwefeldioxyd (R.).

b) Präparat von Petersen und Bunte. *B.* Man leitet Ammoniak in eine alkoholisch-ätherische Lösung von Acetaldehyd, läßt das Reaktionsgemisch stehen, bis die ausgeschiedenen Aldehydammoniak-Krystalle wieder zerflossen sind, sättigt die nach dem Vertreiben des größten Teils des Lösungsmittels zurückbleibende braune Lösung mit Schwefeldioxyd und dampft ein (P., *A.* **102**, 324). Man läßt eine mit Ammoniumdisulfit versetzte Lösung von Acetaldehyd über Schwefelsäure eindunsten (B., *A.* **170**, 311). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich erst oberhalb 150° (P.). 1 Tl. löst sich in 6,0 Tln. Wasser von 16° (B.; vgl. P.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Ammoniak, Acetaldehyd und Schwefeldioxyd (P.).

Carbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2$. Zur Frage der Konstitution vgl. GUARESCHI, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [3] **2** [1878], 441; *B.* **11**, 1383; DELÉPINE, *A. ch.* [7] **9**, 130; *Bl.* [3] **15**, 898; LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59** [1929], 757; L., *G.* **60** [1930], 309. — *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von Aldehydammoniak mit Schwefelkohlenstoff (REDTENBACHER, LIEBIG, *A.* **65**, 43). Bei der Einw. von Acetaldehyd auf dithiocarbamidsaures Ammonium (MULDER, *A.* **168**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1083,2 kcal/Mol (D., *C. r.* **136**, 452). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol (R., L.). Löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure (M.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung entstehen Schwefelsäure, Essigsäure, Blausäure und Kohlendioxyd (G.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Acetaldehyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff (R., L.). Gibt mit Eisenchlorid schon in der Kälte Eisenrhodanid; beim Behandeln mit Eisenchlorid in Gegenwart verd. Salzsäure entstehen Thiuramdisulfid (Bd. III, S. 219), Acetaldehyd und Ammoniak (G.). Einw. von Quecksilberchlorid: CLAUS, *B.* **5**, 363.

Verbindung $C_7H_{15}O_2N_3S$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer äther. Lösung von Acetyl-isothiocyanat in eine Lösung von Aldehydammoniak in Alkohol + Äther unter Kühlung (DIXON, *Soc.* **61**, 530). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 187° (unkorr.) unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Acetaldehyd ab.

1.3.5-Trichlor-2.4.6-trimethyl-trimethylentriamin $C_6H_{12}N_3Cl_3$ = $CH_3 \cdot HC<\substack{NCl \cdot CH(CH_3) \\ NCl \cdot CH(CH_3)}>NCl$. *B.* Bei Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf Aldehydammoniak in Gegenwart von Essigsäure (DELÉPINE, *C. r.* **128**, 106; *Bl.* [3] **21**, 62). — Nadeln. Löslich in Äther. Sehr unbeständig.

1.3.5-Trinitroso-2.4.6-trimethyl-trimethylentriamin $C_6H_{12}O_3N_6$ = $CH_3 \cdot HC<\substack{N(NO) \cdot CH(CH_3) \\ N(NO) \cdot CH(CH_3)}>N \cdot NO$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine Lösung von 2.4.6-Trimethyl-trimethylentriamin in Chloroform unter Kühlung mit Methylchlorid (DELÉPINE, *C. r.* **144**, 854; *Bl.* [4] **1**, 591). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol), schwefelgelbe Prismen (aus Benzol oder Chloroform). F: 161° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich bei gewöhnlicher Temperatur in 195 Tln. absol. Alkohol, in 32 Tln. Benzol, in 17 Tln. Eisessig, in 9—10 Tln. Chloroform. — Bleibt beim Aufbewahren im Dunkeln unverändert, am Licht tritt geringe Zersetzung ein. Liefert beim Behandeln mit heißem Eisessig fast ausschließlich Acetaldehyd und Stickstoff.

2.4.6-Tris-trichlormethyl-hexahydro-1.3.5-triazin, 2.4.6-Tris-trichlormethyl-trimethylentriamin, trimeres Chloralimid $C_6H_6N_3Cl_9 = CCl_3 \cdot HC<\substack{NH \cdot CH(CCl_3) \\ NH \cdot CH(CCl_3)}>NH$.

a) Höherschmelzende Form. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] **26**, 11) und in Eisessig (SCHIFF, *G.* **21** I, 492) bestimmt. — *B.* Neben

anderen Produkten beim Erhitzen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat (SCH., *G.* **21** I, 491; vgl. PINNER, FUCHS, *B.* **10**, 1068). Neben Isochloralimid und anderen Produkten beim Erhitzen von Chloralammoniak für sich auf 100° (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 5, 6) oder beim Erwärmen mit wasserfreiem Chloral (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 9). Bei längerem Erhitzen von Isochloralimid mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 39). — Nadeln (aus einem Gemisch gleicher Tle. Benzol und absol. Alkohol). Rhombisch (FRIEDEL, *A. ch.* [6] **26**, 59). F: 150—155° (Zers.) (B., CH.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig; 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen 2 Tle. Substanz (B., CH.). — Gibt bei Einw. von Brom in Chloroform α- und β-Didehydrochloralimid (s. u.) (B., CH.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170—180° in Kohlendioxyd, Salzsäure, Ammoniumchlorid, Ameisensäure, Ammoniumformiat und Chloroform (B., CH.). Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure Chloral und Ammoniumchlorid (B., CH.). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid das O-Acetylderivat des Chloral-acetamids (Bd. II, S. 179) (SCH.) und eine Verbindung $(C_6H_8O_3NCl_3)_x$ (Nadeln [aus Alkohol]; F: 235° [Zers.]; sehr schwer löslich oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln). Bei gelindem Erwärmen mit Benzoylchlorid entsteht Trichloräthyliden-bis-benzamid (Bd. IX, S. 209) (B., CH.).

b) Niedrigerschmelzende Form, „Isochloralimid". Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] **26**, 35). — *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (FRIEDEL, *A. ch.* [6] **26**, 60). F: 105—106° (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 34). — Beim Erwärmen mit Brom in Chloroform entstehen α- und β-Didehydrochloralimid. Zerfällt beim Behandeln mit Säuren in Ammoniak und Chloral. Geht bei längerem Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad in Chloralimid über. Reagiert mit Benzoylchlorid unter Bildung von Trichloräthyliden-bis-benzamid (Bd. IX, S. 209).

B. Stammkerne $C_nH_{2n+1}N_3$.

2.4.6-Trimethyl-2.3.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_6H_{13}N_3$ = $CH_3\cdot C{<}^{NH\cdot CH(CH_3)}_{NH\cdot CH(CH_3)}{>}N$.

2.4.6-Tris-trichlormethyl-2.3.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_6H_4N_3Cl_9$ = $CCl_3\cdot C{<}^{NH\cdot CH(CCl_3)}_{NH\cdot CH(CCl_3)}{>}N$ [1].

a) Höherschmelzende Form, „β-Didehydrochloralimid". Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] **26**, 20). — *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben wenig α-Didehydrochloralimid bei der Einw. von Brom auf eine konz. Lösung von trimerem Chloralimid in Chloroform in der Wärme (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 15, 40). Neben wenig α-Didehydrochloralimid beim Erwärmen von Isochloralimid mit Brom in Chloroform (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 37). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). Monoklin (FRIEDEL, *A. ch.* [6] **26**, 61). F: 157°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Chloral, Ammoniak und Trichloressigsäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung entstehen Chloral und [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyliden]-diamin (Bd. XXIII, S. 348).

b) Niedrigerschmelzende Form, „α-Didehydrochloralimid". Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] **26**, 41). — *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben β-Didehydrochloralimid bei der Einw. von Brom auf eine verd. Lösung von trimerem Chloralimid in der Kälte (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 15, 40). In geringer Menge neben viel β-Didehydrochloralimid beim Erwärmen von Isochloralimid mit Brom in Chloroform (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 37). — Prismen (aus 95%igem Alkohol). Monoklin (FRIEDEL, *A. ch.* [6] **26**, 61). F: 106—107°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Verhält sich gegen verd. Schwefelsäure und gegen Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung wie β-Didehydrochloralimid.

---

[1]) Die hier beschriebenen Verbindungen dürften wohl eher die Formel eines 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazins $CCl_3\cdot CH{<}^{NH—C(CCl_3)}_{NH\cdot CH(CCl_3)}{>}N$ besitzen, die von BÉHAL, CHOAY ebenfalls diskutiert, aber verworfen wurde.

C. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N_3$.

1. Stammkerne $C_2H_3N_3$.

1. ***1.2.3-Triazol*** $C_2H_3N_3$, Formel I bezw. II. Bezeichnung der Formel II als ***Osotriazol:*** v. PECHMANN, *A.* **262**, 267. — *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von 1-Amino-1.2.3-triazol (S. 12) mit Stickoxyden unter Kühlung (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 673; vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1743). Beim Erhitzen von 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4) auf 220—240° (BALTZER, v. P., *A.* **262**, 320; ZINCKE, *A.* **311**, 317; DIMROTH, *B.* **35**, 1045). Bei vorsichtigem Erhitzen von 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) im Kohlendioxydstrom (BLADIN, *B.* **26**, 2737). — Widerlich süß schmeckende, hygroskopische Krystalle. F: 22,5° (BAL., v. P.), 23° (D.). Kp_{715}: 203—204° (BAL., v. P.); Kp_{739}: 203° (D.); Kp_{748}: 208—209° (BL.). Destillierbar (BAL., v. P.). $D_4^{25,3}$: 1,1861; $n_\alpha^{25,3}$: 1,4819; $n_D^{25,3}$: 1,4854; $n_\beta^{25,3}$: 1,4943; $n_\gamma^{25,3}$: 1,5017 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214). Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln (BAL., v. P.; BL.) und in Wasser (BAL., v. P.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (BAL., v. P.). — Der überhitzte Dampf verpufft leicht (BAL., v. P.). — $C_2H_3N_3+HCl$. Krystallpulver. Ist sublimierbar (BAL., v. P.). Wird durch Wasser zerlegt. — $AgC_2H_2N_3$. Weißer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen; unlöslich in Ammoniak (BAL., v. P.). — $ClHg\cdot C_2H_2N_3$. Nadeln (BAL., v. P.). Fast unlöslich (BL.).

I. $\begin{matrix}HC=\!=CH\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}HC\text{———}CH\\ N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$

1-Phenyl-1.2.3-triazol $C_8H_7N_3 = \begin{matrix}HC=\!=CH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) oder 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (DIMROTH, *B.* **35**, 1035, 1038). Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) beim Erhitzen auf 150° (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 383; ZINCKE, *A.* **313**, 294) oder bei längerem Kochen mit Acetanhydrid oder Xylol (Z.). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Äther), Tafeln (aus Wasser). F: 55—56° (M., L., H.), 56° (D.), 57,5° (Z.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (M., L., H.; Z.); löslich in Salzsäure (M., L., H.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (M., L., H.; Z.). — Wird beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat-Lösung nur langsam angegriffen unter Bildung von Oxalsäure (M., L., H.). — $2C_8H_7N_3+2HCl+PtCl_4+H_2O$. Nadeln (M., L., H.).

1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol $C_8H_6O_2N_4 = \begin{matrix}HC=\!=CH\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) auf 160° (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 391). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204°. Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, leicht in Essigester und heißem Methanol.

2-Phenyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-osotriazol $C_8H_7N_3 = \begin{matrix}HC\text{———}CH\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes der 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 290). Beim Erwärmen von α.β-Bis-benzolazo-äthylen (Bd. XVI, S. 32) mit verd. Salzsäure und Ferrichlorid auf dem Wasserbad (J., v. P.; vgl. v. P., *B.* **21**, 2756; STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742). — Farbloses Öl. Kp_{716}: 223—224°; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, verd. Säuren und Alkalilaugen; leicht löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure (J., v. P.). Der Dampf reizt die Nasenschleimhäute (J., v. P.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Natrium entsteht eine rote Färbung (J., v. P.).

2-[4(?)-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Nitro-phenyl]-osotriazol $C_8H_6O_2N_4 = \begin{matrix}HC\text{———}CH\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von N-Phenyl-osotriazol mit rauchender Salpetersäure anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Benzol.

1-Benzoyl-1.2.3-triazol oder **2-Benzoyl-1.2.3-triazol, N-Benzoyl-osotriazol** $C_9H_7ON_3 = \begin{matrix}HC=\!=CH\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N:N\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}HC\text{———}CH\\ N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 1.2.3-Triazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 323; BLADIN, *B.* **26**, 2738). — Nadeln (aus Chloroform und Äther oder aus Petroläther). F: 100° (BAL.,

v. P.; v. P., BAUER, *B.* **42**, 673), 100—102° (DIMROTH, *B.* **35**, 1046), 106—107° (HELLER, *B.* **40**, 119). Sehr leicht löslich in Chloroform (BL.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Methanol Benzoesäure (D.), beim Kochen mit Alkohol Benzoesäureäthylester und 1.2.3-Triazol (BAL., v. P.).

1-[4-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol $C_8H_8N_4 = \begin{matrix} HC{=}{=}CH \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N \end{matrix}$. *B.* Beim Reduzieren von 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol mit Zinn und konz. Salzsäure oder besser mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 392). — Schuppen (aus Wasser). F: 138—139°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol und Essigester. — Beim Oxydieren mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht Oxalsäure.

1-Amino-1.2.3-triazol $C_2H_4N_4 = \begin{matrix} HC{=}{=}CH \\ H_2N\cdot N\cdot N{:}N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1743. — *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzamino-1.2.3-triazol mit verd. Salzsäure im Rohr auf 90—100° (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 669). — Äußerst hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus Chloroform oder Ligroin). F: 51° (v. P., B.). — Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr mit scharfem Knall (v. P., B.). Durch Einw. von Stickoxyden auf die wäßr. Lösung unter Kühlung entsteht 1.2.3-Triazol (v. P., B.). — $C_2H_4N_4 + HCl$. Gelbliche Blätter. F: 114° (Zers.) (v. P., B.). — Pikrat. F: 130° (Zers.) (v. P., B.).

1-Benzamino-1.2.3-triazol $C_9H_8ON_4 = \begin{matrix} HC{=}{=}CH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot N{:}N \end{matrix}$ [1]). Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1743. — *B.* Bei schwachem Erwärmen von Glyoxal-bis-benzoylhydrazon (Bd. IX, S. 322) mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 669). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser (v. P., B.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (v. P., B.).

2-Methyl-4-chlor-1.2.3-triazol, N-Methyl-C-chlor-osotriazol $C_3H_4N_3Cl = \begin{matrix} HC{-}{-}{-}{-}CCl \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazomethan und Chlorcyan in Äther (TAMBURELLO, MILAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 418; *G.* **38** I, 101). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{39}: 62—65°. Explodiert heftig oberhalb 260°.

1-Methyl-5-chlor-1.2.3-triazol $C_3H_4N_3Cl = \begin{matrix} HC{=}{=}CCl \\ N{:}N\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) beim Schmelzen (DIMROTH, *A.* **364**, 225). — Öl. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad 1-Methyl-5-anilino-1.2.3-triazol (Syst. No. 3872).

1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol $C_8H_6N_3Cl = \begin{matrix} HC{=}{=}CCl \\ N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (DIMROTH, *A.* **364**, 213). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Ist langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol (Syst. No. 3872), beim Erhitzen 4-Anilino-1.2.3-triazol (Syst. No. 3872). Beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht 1-Phenyl-5-äthoxy-1.2.3-triazol.

2-Methyl-4-brom-1.2.3-triazol, N-Methyl-C-brom-osotriazol $C_3H_4N_3Br = \begin{matrix} HC{-}{-}{-}{-}CBr \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazomethan und Bromcyan in Äther (TAMBURELLO, MILAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 418; *G.* **38** I, 101). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{32}: 62—65°. Explodiert heftig oberhalb 260°.

---

[1]) Diese Verbindung wurde im Text des Artikels Glyoxal-bis-benzoylhydrazon (Bd. IX, S. 322) noch nach der früheren Auffassung als 2-Benzamino-1.2.3-triazol formuliert.

2. ***1.2.4-Triazol*** $C_2H_3N_3$ = $\begin{array}{c}HC{=\!=}N\\ HN\cdot N:CH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}HC{-\!-}NH\\ N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Formamid und Formylhydrazin auf 260° (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **3** II, 69; *G.* **24** II, 225). Durch Einw. von Kaliumpermanganat auf 1-Phenyl-1.2.4-triazol (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **7** II, 460) oder 4-Phenyl-1.2.4-triazol (P., *R. A. L.* [5] **10** II, 301; **11** I, 20) in saurer Lösung. Das Nitrat entsteht beim Einleiten von Stickoxyden in eine wäßr. Suspension von 4-Amino-1.2.4-triazol unter Eiskühlung (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 85; vgl. BÜLOW, *B.* **39**, 2620, 4108; CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 823), die freie Base beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von äquimolekularen Mengen 4-Amino-1.2.4-triazol-hydrochlorid und Natriumnitrit auf dem Wasserbad (CUR., D., MÜ., *B.* **40**, 836). Aus 3-Mercapto-1.2.4-triazol durch längeres Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (FREUND, *B.* **29**, 2485). Beim Erhitzen von Urazol mit Phosphorpentasulfid auf 200° (P., CUNEO, *G.* **24** I, 509). Beim Erhitzen von 1.2.4-Triazol-carbonsäure-(3) auf 120° (A., *R. A. L.* [4] **7** II, 462; BLADIN, *B.* **25**, 745). Durch Einw. von Stickoxyden auf 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5)-diamid (S., *Soc.* **81**, 607; vgl. BÜ., *B.* **39**, 2622, 4108). Beim Kochen von 5-Nitrosimino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) mit Alkohol und einer geringen Menge verd. Schwefelsäure (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 55). Aus 2.3-Diaza-pyrrocolin-carbonsäure-(6) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3902) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1115). Das Nitrat bildet sich beim Sättigen einer wäßr. Suspension von „Pseudodiazoacetamid“ $H_2N\cdot CO\cdot C{<}\begin{array}{c}N\cdot NH\\ N{=\!=}N\end{array}{>}CH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 4173) mit Stickoxyden unter Eiskühlung (S., *Soc.* **81**, 602; vgl. CUR., D., MÜ., *B.* **40**, 87, 826).

HO_2C · [Ring] N·CH ⟩N, =N

Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol, Äther, Chloroform oder Benzol). F: 120° bis 120,5° (BLADIN, *B.* **25**, 745), 120—121° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **7** II, 462), 121° (PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 510; DEDICHEN, *B.* **39**, 1849). Sublimiert unterhalb 100° in Nadeln (A.; BL.; PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **11** I, 21; vgl. D.). Kp: 260° (A.; P., *R. A. L.* [5] **3** II, 70; *G.* **24** II, 226). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther (A.; P.), ziemlich schwer löslich in Benzol (FREUND, *B.* **29**, 2485). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}0\times10^{-12}$ (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylformiat durch das Hydrochlorid) (D.). — 1.2.4-Triazol zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad unter Bildung von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (HELLER, *B.* **40**, 118).

$C_2H_3N_3 + HCl$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrats mit konz. Salzsäure auf 150° oder besser beim Behandeln des Nitrats mit Natriumamalgam und Alkohol und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 88). Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 168—169°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — $C_2H_3N_3 + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (H., S.; S., *Soc.* **81**, 602; PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **11** I, 22). Ist fast unzersetzt sublimierbar; zersetzt sich von 200° an; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Essigester; löslich in konz. Schwefelsäure (H., S.). — $C_2H_3N_3 + NaNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (H., S.). — $Cu(C_2H_2N_3)_2$. Blauer Niederschlag (P.; FREUND, *B.* **29**, 2485; H., S.). Unlöslich in Wasser, löslich in Säuren (P.). — $O_3N\cdot Cu\cdot C_2H_2N_3$. Blauer Niederschlag (H., S.). — $C_2H_3N_3 + AgNO_3$ oder $AgC_2H_2N_3 + HNO_3$. Krystallpulver (H., S.). — $3C_2H_3N_3 + HNO_3 + 4AgNO_3$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, löslich in Essigsäure; leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak (H., S.). — $C_2H_3N_3 + HNO_3 + 2HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Salzsäure (H., S.). — $2C_2H_3N_3 + PtCl_4$. Amorphes, gelbes Pulver. Schmilzt nicht bis 270°; sehr schwer löslich in siedendem Wasser (P.). — $2C_2H_3N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 73—75°, zersetzt sich wasserfrei bei 170°; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und kalter Salzsäure, etwas schwerer in Alkohol (P.). Liefert bei mehrstündigem Erhitzen auf 170° oder beim Kochen mit Wasser die vorangehende Platinverbindung. — Oxalat $C_2H_3N_3 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 241°; schwer löslich in kaltem Wasser (P.).

1-Methyl-1.2.4-triazol $C_3H_5N_3$ = $\begin{array}{c}HC{=\!=}N\\ CH_3\cdot N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diformyl-N-methyl-hydrazin mit Formamid (PELLIZZARI, SOLDI, *G.* **35** I, 386). Beim Erwärmen von 1.2.4-Triazol mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid auf 100° (P., S., *G.* **35** I, 375). — Krystalle. F: 20°. Kp: 178°. D^{24}: 1,097. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung. — $C_3H_5N_3 + HCl$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $2C_3H_5N_3 + PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Unlöslich in siedendem Wasser. — $2C_3H_5N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Orangegelbe

Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 165°. Geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung in das vorangehende Platinsalz über.

4-Methyl-1.2.4-triazol $C_3H_5N_3$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}N\cdot CH_3\\ \;\|\qquad\; |\\ N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Bei mehrmaligem Eindampfen von 4-Methyl-3-mercapto-1.2.4-triazol (S. 142) mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (FREUND, *B.* **29**, 2489). — Hygroskopische Krystalle. F: 90°. Sehr leicht löslich. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Liefert mit Quecksilberchlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 175°. — $C_3H_5N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 186°.

1-Äthyl-1.2.4-triazol $C_4H_7N_3$ = $\begin{array}{l}\qquad HC\text{==}N\\ \qquad\;\, |\qquad |\\ C_2H_5\cdot N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.4-Triazol mit Natriumäthylat-Lösung und Äthylbromid auf 100° (PELLIZZARI, SOLDI, *G.* **35** I, 378). — Flüssigkeit. Kp: 182,5°; Kp_{15}: 120°. D^{18}: 1,046. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung. — $2C_4H_7N_3 + PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — $2C_4H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln mit $4H_2O$ und Krystalle mit $2H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 160—165° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Geht beim Erhitzen auf 150—160° oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung in das vorangehende Platinsalz über.

4-Äthyl-1.2.4-triazol $C_4H_7N_3$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}N\cdot C_2H_5\\ \;\|\qquad\; |\\ N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Bei mehrmaligem Eindampfen von 4-Äthyl-3-mercapto-1.2.4-triazol (S. 143) mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2488). — Öl. Löslich in Alkohol und Wasser. — $C_4H_7N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 196°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

1-Allyl-1.2.4-triazol $C_5H_7N_3$ = $\begin{array}{l}\qquad\qquad\quad HC\text{==}N\\ \qquad\qquad\qquad |\qquad |\\ CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.4-Triazol mit Natriumäthylat-Lösung und Allylbromid auf 100° (PELLIZZARI, SOLDI, *G.* **35** I, 381). — Flüssigkeit. Kp: 198°. D^{18}: 1,056. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — $2C_5H_7N_3 + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Spaltet beim Kochen mit Wasser 2—3 Mol Chlorwasserstoff ab. — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Orangegelbe Prismen (aus Salzsäure). F: 112—115° (Zers.). Beim Erwärmen auf 100° werden langsam Wasser und Chlorwasserstoff abgespalten. Bei schwachem Erwärmen der wäßr. Lösung entsteht das vorangehende Platinsalz.

1-Phenyl-1.2.4-triazol $C_8H_7N_3$ = $\begin{array}{l}\qquad HC\text{==}N\\ \qquad\;\, |\qquad |\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Formylphenylhydrazin mit Formamid (PELLIZZARI, *G.* **24** II, 227). Beim Erhitzen von Bis-[1-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-sulfid (PE., FERRO, *G.* **28** II, 556), 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3) (WIDMAN, *B.* **26**, 2615), 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) (PE., F., *G.* **28** II, 555), 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5), 2-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 212) oder 1-Phenylurazol (PE., F., *G.* **28** II, 549) mit Phosphorpentasulfid auf 200—260°. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphortrichlorid (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 120; A., MANNINO, *G.* **29** II, 45) oder mit einem Gemisch aus Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 222; A., M., *G.* **29** II, 46) im Rohr auf 180°. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (A., *R. A. L.* [4] **7** II, 459; vgl. a. BLADIN, *B.* **23**, 1812). — Süßlich riechende Nadeln (aus Chloroform). F: 46—47° (W.), 47° (A., *R. A. L.* [4] **7** II, 459; PE.; PE., F.). Kp: 266° (PE.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (PE.; W.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (W.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung 1.2.4-Triazol (A., *R. A. L.* [4] **7** II, 460). — Physiologische Wirkung: PAOLETTI s. bei PE., MASSA, *R. A. L.* [5] **10** I, 367. — Hydrochlorid. Prismen und Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (W.). — $2C_8H_7N_3 + PtCl_4$. Gelbliches Krystallpulver (PE.; W.). Unlöslich (PE.). — $2C_8H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Salzsäure) (PE.; PE., F.). Geht beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 180° in das vorangehende Platinsalz über (PE.; W.).

1-[4(?)-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazol $C_8H_6N_3Cl$ = $\begin{array}{l}\qquad\quad HC\text{==}N\\ \qquad\qquad |\qquad |\\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:CH\end{array}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 220; A., MANNINO, *G.* **29** II, 46). — Blättchen (aus Wasser). F: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Wasser; löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen.

4-Phenyl-1.2.4-triazol $C_8H_7N_3 = \begin{array}{l} HC\text{—}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:CH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Formylhydrazin oder N.N'-Diformyl-hydrazin mit Formanilid auf 170° (PELLIZZARI, MASSA, *R. A. L.* [5] **10** I, 366). Beim Erhitzen von N.N'-Diformyl-hydrazin mit Anilin auf 170° (PE., M.). — Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus Wasser). F: 121°; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther (PE., M.). — Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (PE., M.). Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung 1.2.4-Triazol (PE., *R. A. L.* [5] **10** II, 301; **11** I, 20). — Verursacht bei Fröschen und Hunden Krämpfe (PAOLETTI, *R. A. L.* [5] **10** I, 367). — $2C_8H_7N_3 + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich (PE., M.). — $2C_8H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in kalter Salzsäure (PE., M.). Geht beim Kochen mit Wasser in das vorangehende Platinsalz über (PE., M.). — Pikrat $C_8H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (PE., M.).

1-o-Tolyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:CH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Formyl-o-tolylhydrazin mit Formamid auf 265—270° (PELLIZZARI, MASSA, *G.* **26** II, 419). Beim Erhitzen von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit Formamid auf 200° (P., M.). — Krystalle. F: 45°. Kp: 270°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin; löslich in Säuren. — Färbt sich am Licht hellbraun. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 1-[2-Carboxy-phenyl]-1.2.4-triazol. — $2C_9H_9N_3 + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Salzsäure). Liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 150—180° das vorangehende Platinsalz.

4-o-Tolyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{array}{l} HC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N:CH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Form-o-toluidid mit Formylhydrazin oder N.N'-Diformyl-hydrazin auf 200° (PELLIZZARI, BRUZZO, *R. A. L.* [5] **10** I, 417). Beim Erhitzen von N.N'-Diformyl-hydrazin mit o-Toluidin auf 200° (P., B.). — Prismen (aus Wasser). F: 104°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther. — $2C_9H_9N_3 + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich. — Pikrat $C_9H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

1-p-Tolyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:CH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Formamid mit β-Formyl-p-tolylhydrazin auf 270—280° oder mit salzsaurem p-Tolylhydrazin auf 200° (PELLIZZARI, MASSA, *G.* **26** [2] 415). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-urazol oder 1-p-Tolyl-1.2.4-triazolthion-(3) mit Phosphorpentasulfid auf 220° (P., FERRO, *G.* **28** II, 562). — Krystalle. F: 67°; Kp: 265° (P., M.). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Aceton, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in Säuren (P., M.). — Färbt sich an der Luft rotbraun (P., M.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 1-[4-Carboxy-phenyl]-1.2.4-triazol. — $2C_9H_9N_3 + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich (P., M.). — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in kalter Salzsäure (P., M.). Liefert beim Erhitzen auf 150—175° oder beim Kochen mit Wasser das vorangehende Platinsalz (P., M.).

4-p-Tolyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{array}{l} HC\text{—}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N:CH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Form-p-toluidid mit Formylhydrazin oder N.N'-Diformyl-hydrazin auf 200° (PELLIZZARI, BRUZZO, *R. A. L.* [5] **10** I, 415). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit N.N'-Diformyl-hydrazin auf 200° (P., B.). — Blättchen mit $1,5H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 83°, wasserfrei bei 116°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren. — $2C_9H_9N_3 + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich. — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 215—220°. Liefert beim Kochen mit Wasser das vorangehende Platinsalz. — Pikrat $C_9H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

1-α-Naphthyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_9N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=}N \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:CH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem α-Naphthylhydrazin und Formamid auf 200° (PELLIZZARI, MASSA, *G.* **26** II,

422). — Nadeln (aus Wasser). F: 99°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Ligroin und heißem Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren. — $2C_{12}H_9N_3+PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich. — $2C_{12}H_9N_3+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Salzsäure). Liefert beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Wasser das vorangehende Platinsalz.

4-α-Naphthyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_9N_3$ = $\begin{matrix}HC\text{—}N\cdot C_{10}H_7\\ \| \quad\quad | \\ N\cdot N:CH\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Formyl-α-naphthylamin mit Formylhydrazin oder N.N'-Diformyl-hydrazin auf 200° (PELLIZZARI, BRUZZO, *R. A. L.* [5] **10** I, 418). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit N.N'-Diformyl-hydrazin (P., B.). — Krystalle (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser. — $2C_{12}H_9N_3+PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich. — Pikrat $C_{12}H_9N_3+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 164°.

1-β-Naphthyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_9N_3$ = $\begin{matrix}HC\text{=}N\\ | \quad\quad | \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:CH\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem β-Naphthylhydrazin mit Formamid auf 200° (PELLIZZARI, MASSA, *G.* **26** II, 424). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in warmer Salzsäure. — $2C_{12}H_9N_3+PtCl_4$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $2C_{12}H_9N_3+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Liefert beim Erhitzen auf 160—175° oder beim Kochen mit Wasser das vorangehende Platinsalz.

4-β-Naphthyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_9N_3$ = $\begin{matrix}HC\text{—}N\cdot C_{10}H_7\\ \| \quad\quad | \\ N\cdot N:CH\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Formyl-β-naphthylamin mit Formylhydrazin oder N.N'-Diformyl-hydrazin auf 200° (PELLIZZARI, BRUZZO, *R. A. L.* [5] **10** I, 419). Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit N.N'-Diformyl-hydrazin auf 200° (P., B.). — Krystalle (aus Benzol). F: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Wasser; löslich in Säuren. — $2C_{12}H_9N_3+PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. — Pikrat $C_{12}H_9N_3+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-1.2.4-triazol, 2-[1.2.4-Triazolyl-(1)]-benzoesäure $C_9H_7O_2N_3$ = $\begin{matrix}HC\text{=}N\\ | \quad\quad | \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:CH\end{matrix}$. *B.* Beim Oxydieren von 1-o-Tolyl-1.2.4-triazol mit Kaliumpermanganat in Kalilauge bei 100° (PELLIZZARI, MASSA, *G.* **26** II, 427). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 264°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther; sehr leicht löslich in Alkalilaugen und konz. Säuren. — $Cu(C_9H_6O_2N_3)_2$. Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_2N_3)_2$. Leicht löslich in Wasser.

1-[4-Carboxy-phenyl]-1.2.4-triazol, 4-[1.2.4-Triazolyl-(1)]-benzoesäure $C_9H_7O_2N_3$ = $\begin{matrix}HC\text{=}N\\ | \quad\quad | \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:CH\end{matrix}$. *B.* Beim Oxydieren von 1-p-Tolyl-1.2.4-triazol mit Kaliumpermanganat in Kalilauge bei 100° (PELLIZZARI, MASSA, *G.* **26** II, 428). — Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 270°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_2N_3)_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Amino-1.2.4-triazol $C_2H_4N_4$ = $\begin{matrix}HC\text{—}N\cdot NH_2\\ \| \quad\quad | \\ N\cdot N:CH\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **39**, 2620, 4108; CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 823, 1470. — *B.* Aus Orthoameisensäureäthylester und Hydrazinhydrat im Rohr bei 120° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 467). Beim Erhitzen von Formylhydrazin auf 150—210° (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **75**, 1132; R., MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1772; HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 85). Beim Erhitzen von N.N'-Diformyl-hydrazin auf 160° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 331; *G.* **39** I, 530). Aus 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) beim Aufbewahren, beim Schmelzen und beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (C., DA., MÜ., *B.* **40**, 835, 1194; vgl. a. H., SI., *B.* **33**, 80). Aus 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Schmelzen (C., DA., MÜ., *B.* **40**, 837). Aus 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (Syst. No. 4173) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (C., LANG, *J. pr.* [2] **38**, 549; H., SI., *B.* **33**, 81; C., DA., MÜ., *B.* **40**, 822, 1193) oder beim Kochen mit Alkohol und einer geringen Menge Zimtsäureäthylester (H., SI.).

Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 82—83° (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **75**, 1132; CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 835, 1196). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Petroläther; sehr leicht löslich in Salzsäure (R., STA.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer gegen Lackmus (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **38**, 551). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,77 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylformiat und Äthylformiat durch das salzsaure Salz) (DEDICHEN, *B.* **39**, 1852).

Liefert beim Reduzieren mit Zinkstaub und Essigsäure eine geringe Menge Methylhydrazin (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 84). Gibt beim Behandeln mit konz. Alkalilaugen oder Mineralsäuren Blausäure und Ammoniak (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **38**, 551; H., SI.); beim Schütteln mit konz. Natronlauge und Benzoylchlorid erhielten H., SI. N.N'-Dibenzoylhydrazin und Ameisensäure. Beim Einleiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von 4-Amino-1.2.4-triazol unter Kühlung (H., SI.) oder beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 4-Amino-1.2.4-triazol mit Natriumnitrit auf dem Wasserbad (C., DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 836) entsteht 1.2.4-Triazol. 4-Amino-1.2.4-triazol liefert mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin bei Zimmertemperatur 4-Benzalamino-1.2.4-triazol (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1774). Gibt beim Erwärmen mit Diacetyl und Alkohol auf dem Wasserbad 4-[Methylacetylmethylen-amino]-1.2.4-triazol (S. 18); beim Kochen mit Acetylaceton und Alkohol in Gegenwart einer geringen Menge Piperidin entsteht 4.6-Dimethyl-2.3.7-triaza-indolizin $\begin{array}{l} N{=\!=}C\cdot C(CH_3){:}CH \\ N{:}CH\cdot N{-\!-}N{=}C\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 4021); analog verläuft die Reaktion mit anderen 1.3-Diketonen (BÜLOW, *B.* **42**, 2212). Liefert beim Kochen mit Acetonylaceton und Essigsäure 1-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol (s. u.) (B., *B.* **39**, 4107). Beim Kochen mit α.α'-Diacetyl-aceton und Alkohol entsteht N-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-lutidon (S. 18) (B., *B.* **42**, 2493). Verhalten gegen Benzoylchlorid und Natronlauge s. o. 4-Amino-1.2.4-triazol liefert beim Erhitzen mit Acetessigester 4-Oxo-6-methyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin $\begin{array}{l} N{=\!=}C\cdot CO\cdot CH_2 \\ N{:}CH\cdot N{-}N{=}C\cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 4117); reagiert analog mit α-Methylacetessigester und Benzoylessigester (B., *B.* **42**, 2597; vgl. B., HAAS, *B.* **43** [1910], 1978). Gibt beim Kochen mit Diacetbernsteinsäurediäthylester und Eisessig 1-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (S. 20) (B., *B.* **39**, 2621). Liefert beim Erwärmen mit 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester in Alkohol 1-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester (S. 19) (B., WEBER, *B.* **42**, 1994). — 4-Amino-1.2.4-triazol gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung (R., STA.).

$C_2H_4N_4 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 150° (PELLIZZARI, *G.* **39** I, 530), 151° (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 80), 151—152° (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **75**, 1133), 153° (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 833). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (H., SI.). — $C_2H_4N_4 + HBr$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (geringe Zersetzung); sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (H., SI.). — $C_2H_4N_4 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (Zers.); zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur (H., SI.). — Verbindung mit Silbernitrat. Weißer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen; sehr schwer löslich in Wasser (C., LANG, *J. pr.* [2] **38**, 551). — $C_2H_4N_4 + AuCl_3$. Gelbes, amorphes Pulver. Sintert bei 70°; F: 120° (R., *Soc.* **89**, 1271). Explodiert beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (P., *G.* **39** I, 533). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (P.; R.). — $C_2H_4N_4 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 120°, wasserfrei bei 170° (P.). Leicht löslich in Salzsäure, löslich in Wasser. Liefert beim Behandeln mit Wasser das vorangehende Goldsalz. — $2C_2H_4N_4 + 3HgCl_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Salzsäure (R., ST.; vgl. a. C., L.). — $2C_2H_4N_4 + PtCl_4$. Gelbes Pulver (H., SI.; R., ST.). Zersetzt sich bei 260°; zersetzt sich bei schnellem Erhitzen auf höhere Temperaturen explosionsartig (P., *G.* **39** I, 532). Unlöslich in kaltem Wasser (P.; R., MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1772). — $2C_2H_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver (aus Salzsäure). F: 230° (Zers.) (P.). Löslich in Wasser (R., ME.). Liefert beim Behandeln mit Wasser das vorangehende Platinsalz (P.; R., ME.). — Pikrat $C_2H_4N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 194—195° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (R., ST.). — Oxalat $C_2H_4N_4 + C_2H_2O_4$. Krystallpulver. F: 164° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., SI.).

4-[2.5-Dimethyl-pyrryl-(1)]-1.2.4-triazol, 1-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol $C_8H_{10}N_4 = \begin{array}{l} N{:}CH \\ N{:}CH \end{array}\!\!>\!N\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3){:}CH \\ C(CH_3){:}CH \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Acetonylaceton und starker Essigsäure (BÜLOW, *B.* **39**, 4107). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

4-Benzalamino-1.2.4-triazol $C_9H_8N_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin bei Zimmertemperatur (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1774). Beim Schütteln von salzsaurem 4-Amino-1.2.4-triazol in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 468; *B.* **39**, 827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (ST.), 171° (R., M.). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol (R., M.), schwerer in Äther und Wasser (ST.). Leicht löslich in verd. Salzsäure unter teilweiser Verseifung (R., M.). — $2C_9H_8N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Unlöslich in Wasser (R., M.).

4-[2-Nitro-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_9H_7O_2N_5$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1774). — Prismen (aus Alkohol). F: 121—122°.

4-[3-Nitro-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_9H_7O_2N_5$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1775). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Chloroform und siedendem Alkohol.

4-[4-Nitro-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_9H_7O_2N_5$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog dem 2-Nitro-benzal-Derivat (s. o.) (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1775). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 245°. Schwer löslich in Chloroform. — $2C_9H_7O_2N_5 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln.

4-[α-Phenäthyliden-amino]-1.2.4-triazol $C_{10}H_{10}N_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Acetophenon in Alkohol in Gegenwart einer geringen Menge Pyridin (BÜLOW, *B.* **42**, 2717). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, sehr schwer in siedendem Wasser.

4-Cinnamalamino-1.2.4-triazol $C_{11}H_{10}N_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Zimtaldehyd in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1776). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff.

4-[Methylacetylmethylen-amino]-1.2.4-triazol $C_6H_8ON_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Diacetyl in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* **42**, 2212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197—199°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Wasser, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

4-Salicylalamino-1.2.4-triazol $C_9H_8ON_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Salicylaldehyd in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1775). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in heißem Chloroform und Alkohol. Leicht löslich in Salzsäure, Kalilauge und Soda-Lösung; die salzsaure Lösung ist farblos, die alkal. Lösungen sind gelb. — Gibt in alkoh. Lösung mit wenig Ferrichlorid eine purpurrote, mit überschüssigem Ferrichlorid eine gelbgrüne Färbung.

4-[4-Oxy-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_9H_8ON_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1776). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbe Färbung.

4-[4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridyl-(1)]-1.2.4-triazol, N-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-lutidon $C_9H_{10}ON_4$ = $\overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N\!\!<\!\!\begin{array}{l}C(CH_3):CH\\C(CH_3):CH\end{array}\!\!>CO$. *B.* Aus α.α'-Diacetylaceton und 4-Amino-1.2.4-triazol in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* **42**, 2493). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 340° unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton, Benzol, Chloroform, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt additionelle Verbindungen mit Kupfernitrat (hellblaue Nadeln) und Silbernitrat (farblose Nadeln). Verhalten gegen Mercurichlorid: B.

4-[3.4-Dioxy-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_9H_8O_2N_4 = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Protocatechualdehyd in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1777). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Wird bei 250° dunkel; F: 259° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Salzsäure ist farblos, die Lösung in Soda-Lösung ist gelb. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine grüne Färbung.

4-Vanillalamino-1.2.4-triazol $C_{10}H_{10}O_2N_4 = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Vanillin in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1777). — Rötliche Prismen (aus Alkohol). F: 215° bis 216°. Schwer löslich in Chloroform und siedendem Alkohol. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine gelbgrüne Färbung.

4-Formamino-1.2.4-triazol $C_3H_4ON_4 = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (BÜLOW, *B.* **42**, 2717). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 117°. Löslich in kaltem Wasser. — Verbindungen mit Schwermetallsalzen: B.

4-Acetamino-1.2.4-triazol $C_4H_6ON_4 = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Acetylchlorid (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 84). — Anscheinend krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform.

4-[ω-Phenyl-ureido]-1.2.4-triazol, N′-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-N-phenyl-harnstoff $C_9H_9ON_5 = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Phenylisocyanat in Benzol (BÜLOW, *B.* **42**, 2718). — Krystalle (aus Wasser). F: 222°. Unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Eisessig und siedendem Alkohol; sehr leicht löslich in kalter verdünnter Alkalilauge. — Die wäßr. Lösung gibt beim Kochen mit Ferrichlorid eine braune Färbung.

4-[ω-Naphthyl-ureido]-1.2.4-triazol, N′-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-N-naphthyl-harnstoff $C_{13}H_{11}ON_5 = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Naphthylisocyanat in Benzol (BÜLOW, *B.* **42**, 2720). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin; sehr leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Ferrichlorid-Lösung eine gelbbraune Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird beim Versetzen mit Kaliumdichromat, Ferrichlorid oder Natriumnitrit vorübergehend schmutzig grün.

4-[ω-Phenyl-thioureido]-1.2.4-triazol, N′-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-N-phenyl-thioharnstoff $C_9H_9N_5S = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Phenylsenföl (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **81**, 262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

4-[ω-p(?)-Tolyl-thioureido]-1.2.4-triazol, N′-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-N-p(?)-tolyl-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_5S = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit p(?)-Tolylsenföl in Alkohol (BÜLOW, *B.* **42**, 2719). — Nadeln (aus Wasser oder aus Kalilauge mit Kohlendioxyd gefällt). Schmilzt bei 156°, wird dann wieder fest und schmilzt schließlich bei 194—196°. Unlöslich in Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform und Äther, schwer in Essigester, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig; sehr leicht löslich in verd. Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit Ferrichlorid-Lösung eine braungelbe Färbung.

4-[5-Brom-6-oxo-3-carbomethoxy-1.6-dihydro-pyridyl-(1)]-1.2.4-triazol, 1-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester $C_9H_7O_3N_4Br = \overset{N:CH}{\underset{N:CH}{|}}\!\!>N\cdot N\!<\!\begin{matrix}CH:C(CO_2\cdot CH_3)\\ CO\text{———}CBr\end{matrix}\!>\!CH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester mit 4-Amino-1.2.4-triazol und Alkohol (BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1994).

— Krystalle (aus Chloroform). F: 211°; zersetzt sich bei 212°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarboxy-pyrryl-(1)]-1.2.4-triazol, 1-[1.2.4-Triazolyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{10}H_{10}O_4N_4 = \frac{N:CH}{N:CH}>N\cdot N<\frac{C(CH_3):C\cdot CO_2H}{C(CH_3):C\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Erwärmen des Diäthylesters (s. u.) mit $5^0/_0$iger Kalilauge auf dem Wasserbad (BÜLOW, *B.* **42**, 2491). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 290—295°. — $NH_4C_{10}H_9O_4N_4$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 280—285°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{10}H_9O_4N_4$. Weißer Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4N_4 = \frac{N:CH}{N:CH}>N\cdot N<\frac{C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Eisessig (BÜLOW, *B.* **39**, 2622). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

4-[4-Dimethylamino-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_{11}H_{13}N_5 = \frac{N:CH}{N:CH}>N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1778). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 194—195°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

4-Furfurylidenamino-1.2.4-triazol $C_7H_6ON_4 = \frac{N:CH}{N:CH}>N\cdot N:CH\cdot C\begin{smallmatrix}HC\!-\!-\!-\!CH\\ \| \quad\quad \| \\ \cdot C\cdot O\cdot CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Furfurol in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1778). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform, leicht in siedendem Alkohol. — $2C_7H_6ON_4+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

4-Piperonylidenamino-1.2.4-triazol $C_{10}H_8O_2N_4 = \frac{N:CH}{N:CH}>N\cdot N:CH\cdot C_6H_3<\frac{O}{O}>CH_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol und Piperonal in Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge von Piperidin (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1776). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185° bis 186°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

4-Amino-1.2.4-triazol-mono-hydroxymethylat $C_3H_8ON_4 = C_2H_2N_3(NH_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid und das Perjodid entstehen beim Erwärmen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **81**, 262; R., MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1773). — Die alkal. Lösungen des Chlorids und des Jodids färben sich an der Luft violett (R., ST.). — Chlorid $C_3H_7N_4\cdot Cl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 130°; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (R., ST.). — Jodid $C_3H_7N_4\cdot I$. Krystalle. F: 98—99°; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform (R., ST.). — Perjodid $C_3H_7N_4\cdot I+2I$. Schwarzblaue Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 102—103° (R., ST.; R., M.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Bei der Einw. von Wasser wird Jod abgespalten. — Chloroplatinat $2C_3H_7N_4\cdot Cl+PtCl_4$. Rote Platten. F: 175° (R., ST.). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

3(bezw. 5)-Chlor-1.2.4-triazol $C_2H_2N_3Cl = \begin{matrix}HC{=\!=}N\\ HN\cdot N:CCl\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{-\!-}N\\ N\cdot NH\cdot CCl\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{-\!-}NH\\ N\cdot N:CCl\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-1.2.4-triazol mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 50). Beim Erwärmen von 5-Nitrosamino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 311) mit Salzsäure (TH., M., *A.* **303**, 55; vgl. M., NOLL, *A.* **343**, 2). — Nadeln (aus Benzol). F: 167,5°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform; ist mit den Dämpfen der Lösungsmittel flüchtig und sublimierbar; reagiert schwach sauer und bildet mit Basen und mit Säuren Salze (TH., M.). — Spaltet kein Chlor ab beim Erwärmen mit Natriumamalgam, Zink und Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure (M., N., *A.* **343**, 9, 23).

1-Phenyl-3-chlor-1.2.4-triazol $C_8H_6N_3Cl = \begin{array}{c} HC{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CCl \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 225). — F: 76°. Kp: 299°.

1-Phenyl-5-chlor-1.2.4-triazol $C_8H_6N_3Cl = \begin{array}{c} HC{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° oder mit Phosphoroxychlorid allein im Rohr auf 200° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 221, 224; A., MANNINO, *G.* **29** II, 45). — Prismen. F: 54°; Kp: 270° (A.). Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen (A.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Prismen (A.).

1-[4(?)-Chlor-phenyl]-5-chlor-1.2.4-triazol $C_8H_5N_3Cl_2 = \begin{array}{c} HC{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CCl \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 221). — Blättchen oder Nadeln. F: 70°. Kp: 275°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Ligroin und Wasser; unlöslich in Alkalilaugen.

1-Phenyl-3.5-dichlor-1.2.4-triazol $C_8H_5N_3Cl_2 = \begin{array}{c} ClC{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CCl \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-urazol mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° oder mit Phosphoroxychlorid allein im Rohr auf 200° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 223, 225). — Prismen (aus Äther). F: 95—96°. Kp: 290—291°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in siedendem Wasser, schwer in konz. Salzsäure.

3(bezw. 5)-Brom-1.2.4-triazol $C_2H_2N_3Br = \begin{array}{c} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N:CBr \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot CBr \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}NH \\ N\cdot N:CBr \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitrosamino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) mit Bromwasserstoffsäure (MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 9). — Säulen (aus Benzol oder Wasser). F: 188—189°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Chloroform und Essigester. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam, mit Zink + Salzsäure oder mit rauchender Salpetersäure 1.2.4-Triazol (M., N., *A.* **343**, 10, 23).

3(bezw. 5)-Jod-1.2.4-triazol $C_2H_2N_3I = \begin{array}{c} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N:CI \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot CI \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}NH \\ N\cdot N:CI \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitrosamino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) mit Jodwasserstoffsäure (MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 14). — Nadeln (aus Essigester). F: 208° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Essigester und Petroläther, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Liefert beim Reduzieren mit Natriumamalgam und Wasser oder mit Zink und Salzsäure sowie bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 1.2.4-Triazol.

3(bezw. 5)-Azido-1.2.4-triazol $C_2H_2N_6 = \begin{array}{c} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot N_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot N_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot N_3 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Hydrazino-1.2.4-triazol (Syst. No. 3872) mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 21). — Krystalle (aus Benzol). F: 121—122°; verpufft bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform und Benzol. — Silbersalz. Weißer Niederschlag. Explodiert beim Erwärmen.

2. Stammkerne $C_3H_5N_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Methyl-1.2.3-triazol*** $C_3H_5N_3 = \begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot NH \end{array}$.

2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-methyl-osotriazol $C_9H_9N_3$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Methylglyoxal-ω-oximacetat-ms-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 156) beim Erhitzen für sich, beim Erhitzen mit Acetanhydrid oder besser beim Kochen mit Soda-Lösung (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 279). Beim Kochen von α.β-Bis-benzolazo-α-propylen (Bd. XVI, S. 32) mit verd. Salzsäure (v. PE., *B.* **21**, 2760). Beim Reduzieren von 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol-1 (bezw. 1.5)-oxyd (S. 23) mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zink und konz. Salzsäure (PONZIO, *G.* **29** I, 285). — Flüssigkeit. Kp_{744}: 251° (Po.); Kp_{60}: 149—150° (v. PE.; J., v. PE.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (J., v. PE.). D_4^{17}: 1,1071 (J., v. PE.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Natronlauge 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (v. PE.). — Bei der Einw. von Natrium auf die Lösung in Alkohol entsteht eine rote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (v. PE.). Beim Versetzen mit Diazobenzolsalzen in verd. Alkohol entsteht ein braunroter Niederschlag (v. PE.).

2-[4-Chlor-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Chlor-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_8N_3Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (S. 23) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,20) im Rohr auf 150° (PONZIO, *G.* **29** I, 285, 288). Beim Diazotieren von 2-[4-Amino-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Cuprochlorid (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45,5—46°. Kp_{739}: 272°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und verd. Salzsäure im Rohr auf 150° eine Verbindung $C_9H_7N_3Cl_2$ (Nadeln; F: 117—118°).

2-[4-Brom-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Brom-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_8N_3Br$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Schütteln von 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol mit 1 Mol Bromwasser (PONZIO, *G.* **29** I, 290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64° bis 65°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasser im Rohr auf 150° eine Verbindung $C_9H_7N_3Br_2$ (Blättchen; F: 125—126°).

2-[4-Jod-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Jod-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_8N_3I$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_4I)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol mit 2 Atomen Jod und Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (PONZIO, *G.* **29** I, 291). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) auf 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (S. 23) (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

2-[4-Nitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Nitro-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_8O_2N_4$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,52) auf 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol (PONZIO, *G.* **29** I, 287). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol.

2-[4-Chlor-2 (oder 3)-nitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Chlor-2 (oder 3)-nitro-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_7O_2N_4Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_3Cl\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 2-[4-Chlor-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol mit Salpetersäure (D: 1,37) (PONZIO, *G.* **29** I, 290). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Äther, löslich in Chloroform.

2-[4-Jod-2 (oder 3)-nitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Jod-2 (oder 3)-nitro-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_7O_2N_4I$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N(C_6H_3I\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Jod-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol mit Salpetersäure (D: 1,37) (PONZIO, *G.* **29** I, 292). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. — Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) wird Jod abgespalten.

2-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_6O_6N_6$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \parallel\qquad\quad\ \parallel\\ N\cdot N[C_6H_2(NO_2)_3]\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol mit Salpeterschwefelsäure auf 70—80° (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 281). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser,

schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) auf 160° (DIMROTH, *B.* **35**, 1033). — Aromatisch riechende Blättchen (aus Petroläther), prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) oxydiert. — $C_9H_9N_3 + HCl$. Sandiges Pulver. F: 136° (D., *B.* **35**, 4048 Anm. 2).

2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ O{:}N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $O{<}\begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf Methylglyoxal-ω-oxim-ms-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 155) (PONZIO, *G.* **29** I, 284). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 67—67,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin und warmem Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zink und konz. Salzsäure 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol. Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther 2-[4-Chlor-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol.

2-[4-Nitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_9H_8O_3N_4 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ O{:}N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $O{<}\begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte (PONZIO, *G.* **29** I, 286). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Chloroform. — Liefert beim Reduzieren mit Zink und alkoh. Salzsäure 2-[4-Amino-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol (s. u.).

2-[4-Amino-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-[4-Amino-phenyl]-C-methyl-osotriazol $C_9H_{10}N_4 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Reduzieren von 2-[4-Nitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol oder 2-[4-Nitro-phenyl]-4-methyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit Zink und alkoh. Salzsäure (PONZIO, *G.* **29** I, 287, 288). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther und Wasser.

1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol $C_3H_6N_4 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N{:}N\cdot N\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol mit 5%iger Salzsäure (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3617). Beim Erhitzen von 1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) auf 190° (W., H.). — Blättchen (aus Benzol). F: 70°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, schwerer in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Reduziert in der Wärme Goldchlorwasserstoffsäure, nicht aber ammoniakalische Silber-Lösung; das Hydrochlorid reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. — $C_3H_6N_4 + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol $C_9H_{10}N_4 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) mit Wasser im Rohr auf 190° (WOLFF, *A.* **325**, 158). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure.

1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol $C_{10}H_{10}N_4 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N{:}N\cdot N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) auf 170—200° (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3617). Aus 1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol und Benzaldehyd (W., H.). — Prismen oder Täfelchen (aus Ligroin). F: 67—68°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und kaltem Ligroin; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 135—140° (Zers.). Wird durch viel Wasser zerlegt.

5(bezw. 4)-Chlor-4(bezw. 5)-methyl-1.2.3-triazol $C_3H_4N_3Cl = \begin{matrix} ClC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N{:}N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ClC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ClC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Chlorcyan auf Diazoäthan in sehr verdünnter ätherischer Lösung unter Kühlung (TAMBURELLO, MILAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 415; *G.* **38** I, 99). — Nadeln (aus Benzol). F: 77—78°. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

2-Äthyl-5-chlor-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Äthyl-C-chlor-C-methyl-osotriazol $C_5H_8N_3Cl = \begin{matrix} ClC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazoäthan und Chlorcyan in Äther unter Kühlung (TAMBURELLO, MILAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 416; *G.* **38** I, 99). — Angenehm riechende, gelbliche Flüssigkeit. Kp_{40}: 86—88°. Unlöslich in Wasser.

2-Äthyl-5-brom-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Äthyl-C-brom-C-methyl-osotriazol $C_5H_8N_3Br = \begin{matrix} BrC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazoäthan und Bromcyan in Äther (TAMBURELLO, MILAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 417; *G.* **38** I, 100). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 84—85°. Unlöslich in Wasser.

2. ***3(bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazol*** $C_3H_5N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}NH \\ N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **7** II, 461). — Zerfließliche Krystalle. F: ca. 94°. Kp_{760}: 265°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 1.2.4-Triazol-carbonsäure-(3).

1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Benzolazoacetaldoxim (Bd. XVI, S. 14) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung oder von Benzolazo-[N-methyl-isoacetaldoxim] (Syst. No. 4393) mit Natriummethylat-Lösung (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 748, 752). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) oder 1-Phenyl-2.3-dimethyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentasulfid auf 220° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 212). — Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 86—87° (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 212), 86,5° (B., F.). Sublimiert unterhalb 100° (A.). Ist wenig flüchtig mit Wasserdampf (A.; B., F.). Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Petroläther und heißem Wasser (B., F.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung 3-Methyl-1.2.4-triazol (A., *R. A. L.* [4] **7** II, 461), in alkal. Lösung 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (A.; B., F.).

1-[4(?)-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_8N_3Cl = \begin{matrix} HC{=\!=}N \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N{:}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 223). — Nadeln (aus Wasser). F: 123°. Löslich in verd. Säuren.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC{-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) auf 180° (BLADIN, *B.* **18**, 1547; **19**, 2602; vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391; PELLIZZARI, *G.* **41** II [1911], 98; BA., *B.* **44** [1911], 3564). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp: ca. 240°; ist hygroskopisch (BL., *B.* **18**, 1548). — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Tafeln. F: 122—124° (Zers.); wird durch Wasser zerlegt (BL., *B.* **19**, 2603).

1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol-mono-hydroxymethylat $C_{10}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_2HN_3(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 212). — Die freie Base reagiert stark alkalisch. — Jodid $C_{10}H_{12}N_3\cdot I$. Tafeln. F: 185—186°. — $2C_{10}H_{12}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Oktaeder (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser.

1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol-mono-hydroxyäthylat $C_{11}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_2HN_3(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol mit Äthylbromid bezw. Äthyljodid auf 100—120° (Andreocci, *R. A. L.* [5] **6** I, 294). — Bromid $C_{11}H_{14}N_3 \cdot Br$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 222—224°. Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther. Wird beim Erhitzen in die Ausgangsmaterialien gespalten. Physiologische Wirkung: Monaco, Tarulli. — Jodid $C_{11}H_{14}N_3 \cdot I$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 181—182°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. Physiologische Wirkung: M., T.

5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazol $C_3H_4N_3Cl$ = ClC═N / HN·N:C·CH₃ bezw. ClC——N / N·NH·C·CH₃ bezw. ClC——NH / N·N:C·CH₃. *B.* Man diazotiert 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol (S. 145) in salzsaurer Lösung und dunstet die Diazo-Lösung bei Zimmertemperatur ein (Thiele, Manchot, *A.* **303**, 42). — Nadeln (durch Sublimation). F: 147°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — $AgC_3H_3N_3Cl$. Weißer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_8N_3Cl$ = ClC═N / C₆H₅·N·N:C·CH₃. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° oder mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° (Andreocci, *R. A. L.* [5] **6** I, 223, 224). — Prismen. F: 84°. Kp: 270—271°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser und konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen. — Chloroplatinat. Orangegelbe Blättchen.

1-[4(?)-Chlor-phenyl]-5-chlor-3-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_7N_3Cl_2$ = ClC═N / C₆H₄Cl·N·N:C·CH₃. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° (Andreocci, *R. A. L.* [5] **6** I, 222). — Nadeln (aus Äther). F: 95°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in siedendem Wasser; löslich in konz. Salzsäure. — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln.

3. Stammkerne $C_4H_7N_3$.

1. ***4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol*** $C_4H_7N_3$ = CH₃·C═C·CH₃ / HN·N:N bezw. CH₃·C——C·CH₃ / N·NH·N.
B. Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von 2-Amino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Stickoxyden (v. Pechmann, Bauer, *B.* **42**, 670). Beim Oxydieren von 2-[4-Amino-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (v. P., B.). — Prismen mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 97°, wasserfrei bei ca. 70°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Wird durch alkal. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert.

2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{11}N_3$ = CH₃·C——C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·N. *B.* Beim Erwärmen von β.γ-Bis-benzolazo-β-butylen (Bd. XVI, S. 32) mit verd. Salzsäure und Ferrichlorid auf dem Wasserbad (v. Pechmann, *B.* **21**, 2759). Beim Behandeln von Diacetyl-oxim-phenylhydrazon mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (v. Pe.). Bei 4-tägigem Kochen von Diacetyl-oximacetat-phenylhydrazon mit Soda-Lösung (Baltzer, v. Pechmann, *A.* **262**, 303). Beim Erwärmen von Diacetyl-oxim-methylphenylhydrazon mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (B., v. Pe., *A.* **262**, 306). Aus 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (S. 27) beim Behandeln mit Zink und alkoh. Salzsäure (Ponzio, *J. pr.* [2] **57**, 165; *G.* **28** I, 178) oder beim Erhitzen mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure (Po., *J. pr.* [2] **57**, 165, 169, 171; *G.* **28** I, 178; **29** I, 279) oder Phosphorpentachlorid (Po., *G.* **38** II, 524) auf 150°. — Schwach riechende Prismen (aus verd. Alkohol). F: 34—35° (Po., *J. pr.* [2] **57**, 165; *G.* **28** I, 178), 35° (v. Pe.; B., v. Pe.). Kp: 255° (v. Pe.; Po.); Kp_{60}: 192° (v. Pe.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (v. Pe.; Po., *G.* **38** II, 524). Fast unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (v. Pe.). — Liefert

bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), in alkal. Lösung außerdem 2-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (B., v. PE.). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen 2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol oder 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (v. PE.; B., v. PE.; v. PE., BAUER, *B.* **42**, 671; vgl. a. Po., *J. pr.* [2] **57**, 165; *G.* **28** I, 178).

2-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Chlor-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{10}N_3Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_4Cl) & \cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Diacetyl-oxim-[4-chlor-phenylhydrazon] in Chloroform mit Phosphorpentachlorid (PONZIO, *G.* **29** I, 280). Aus 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol beim Erwärmen mit 1 Mol Chlorwasser (P., *G.* **29** I, 280). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (S. 27) mit Salzsäure (D: 1,20) im Rohr auf 150° (P., *J. pr.* [2] **57**, 169; *G.* **28** I, 182; **29** I, 279) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° (P., *G.* **38** II, 524). — Prismen (aus Äther). F: 152°; Kp: 285°; wenig flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (P., *J. pr.* [2] **57**, 169; *G.* **28** I, 183). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Chromessigsäure 2-[4-Chlor-phenyl]-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (P., *J. pr.* [2] **57**, 170; *G.* **28** I, 184; **29** I, 280). Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und rotem Phosphor oder beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° teilweise in 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol über (P., *J. pr.* [2] **57**, 169; *G.* **28** I, 183). Bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,37) bildet sich 2-[4-Chlor-2(oder 3)-nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (P., *J. pr.* [2] **57**, 170; *G.* **28** I, 183).

2-[4-Brom-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Brom-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{10}N_3Br = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_4Br) & \cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diacetyl-oxim-[4-brom-phenylhydrazon] in Chloroform (PONZIO, *G.* **29** I, 282). Beim Behandeln von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Bromwasser (P., *J. pr.* [2] **57**, 166; *G.* **28** I, 180; **29** I, 282). Aus 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (S. 27) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 150° (P., *J. pr.* [2] **57**, 171; *G.* **28** I, 185; **29** I, 282). Beim Reduzieren von 2-[4-Brom-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit Zink und alkoh. Salzsäure (P., *J. pr.* [2] **57**, 166; *G.* **28** I, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155° (P., *G.* **29** I, 282). Mit Wasserdampf flüchtig (P., *G.* **28** I, 180). Löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin (P., *J. pr.* [2] **57**, 171). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte 2-[4-Brom-2(oder 3)-nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (P., *G.* **29** I, 282).

2-[4-Jod-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Jod-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{10}N_3I = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_4I) & \cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4.5 dimethyl-1.2.3-triazol mit 2 Atomen Jod und Wasser im Rohr auf 150° (PONZIO, *G.* **29** I, 283). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1 (bezw. 1.5)-oxyd (S. 27) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Rohr auf 150° (P., *J. pr.* [2] **57**, 171; *G.* **28** I, 185; **29** I, 282). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—143°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. — Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte oder von Salpetersäure (D: 1,37) in der Wärme entsteht 2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol. Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° teilweise in 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol über.

2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Nitro-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_4\cdot NO_2) & \cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,37) (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 166; *G.* **28** I, 178; **29** I, 280) oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (v. PECHMANN, *B.* **21**, 2760; v. PE., BAUER, *B.* **42**, 671). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 227° (v. PE.; v. PE., BAU.; Po.). Sublimiert beim Schmelzen (Po.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig und Benzol (v. PE., BAU.; Po.).

2-[4-Chlor-2(oder 3)-nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Chlor-2(oder 3)-nitro-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_9O_2N_4Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_3Cl\cdot NO_2) & \cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Salpetersäure (D: 1,37) (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 170; *G.* **28** I, 183; **29** I, 280). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

2-[4-Brom-2(oder 3)-nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Brom-2(oder 3)-nitro-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_9O_2N_4Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_3Br\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-[4-Brom-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte (PONZIO, *G.* **29** I, 282). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 119—120°. Löslich in kaltem Äther und Chloroform.

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_9O_4N_5$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Salpeterschwefelsäure (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 307; v. P., BAUER, *B.* **42**, 671). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_{10}H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ O:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ O<| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Diacetyl-oxim-phenylhydrazon beim Behandeln mit Stickstofftetroxyd in Äther unter Kühlung oder bei längerem Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd und Chloroform (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 163; *G.* **28** I, 176). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 92—93°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, sehr schwer in kaltem Petroläther (P., *J. pr.* [2] **57**, 165; *G.* **28** I, 177). — Gibt beim Erwärmen mit Permanganat-Lösung 2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-oxyd (Syst. No. 3899) (P., *J. pr.* [2] **57**, 168; *G.* **28** I, 181). Liefert beim Behandeln mit Zink und alkoh. Salzsäure oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (S. 25) (P., *J. pr.* [2] **57**, 165; *G.* **28** I, 178). Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° erhält man neben 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol das entsprechende 2-[4-Halogen-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (P., *J. pr.* [2] **57**, 169; *G.* **28** I, 182; vgl. a. P., *G.* **29** I, 280). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100—150° 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol und 2-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (P., *G.* **38** II, 524). — $C_{10}H_{11}ON_3 + HCl$. Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 120° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser hydrolysiert (P., *J. pr.* [2] **57**, 165; *G.* **28** I, 177).

2-[4-Brom-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_{10}H_{10}ON_3Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ O:N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ O<| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit Bromwasser (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 166; *G.* **28** I, 179). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht in Aceton, Äther und Benzol. — Liefert beim Reduzieren mit Zink und alkoh. Salzsäure 2-[4-Brom-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (S. 26).

2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_{10}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ O:N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ O<| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit rauchender Salpetersäure (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 167; *G.* **28** I, 180). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°. Unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol und Aceton, sehr leicht in Chloroform. — Liefert beim Reduzieren mit Zink und alkoh. Salzsäure 2-[4-Amino-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (S. 28).

2-p-Tolyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ O:N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ O<| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Oxydieren von Diacetyl-oxim-p-tolylhydrazon mit Quecksilberoxyd in Chloroform (PONZIO, *G.* **31** II, 414). — Prismen (aus Äther). F: 92—93°. Löslich in Wasser, Äther, Petroläther, Alkohol und Chloroform. — $C_{11}H_{13}ON_3 + HCl$. Unbeständig.

1-Benzoyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol oder 2-Benzoyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-Benzoyl-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 672). — F: 69°.

2-[4-Amino-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Amino-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{12}N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \!\!\text{———}\!\! & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot & N \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Zinnchlorür und siedender alkoholischer Salzsäure (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 671). Durch Reduktion von 2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit Zink und alkoh. Salzsäure (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 167; *G.* **28** I, 180). — Prismen (aus Alkohol). F: 123—124° (Po.), 132° (v. PE., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (Po.; v. PE., B.). — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol (v. PE., B.). — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid-Lösung eine kirschrote Färbung (v. PE., B.). — $C_{10}H_{12}N_4 + HCl$. Zersetzt sich bei 240° (Po.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-[4-Acetamino-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[4-Acetamino-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{12}H_{14}ON_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \!\!\text{———}\!\! & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot & N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-[4-Amino-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol und Acetanhydrid (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 167; *G.* **28** I, 181). — Nadeln mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 139°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

2-[2.4-Diamino-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol, N-[2.4-Diamino-phenyl]-C.C-dimethyl-osotriazol $C_{10}H_{13}N_5 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \!\!\text{———}\!\! & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot & N[C_6H_3(NH_2)_2]\cdot & N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 672). — Prismen (aus Benzol). F: 127°.

1-Amino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol $C_4H_8N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ H_2N\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Durch Einw. von Salzsäure auf 1-Benzamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol im Rohr bei 95—100° (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645; **42**, 665). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 95°; destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; verpufft bei raschem Erhitzen (v. P., B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in warmem Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Ligroin; die wäßr. Lösung reagiert neutral (v. P., B.). — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur, in saurer Lösung in der Wärme oxydiert (v. P., B.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung bei längerem Kochen (v. P., B.). Reduziert FEHLINGsche Lösung auch in der Wärme nicht (v. P., B.). Liefert beim Oxydieren mit Chromschwefelsäure oder Bleidioxyd und Schwefelsäure in der Wärme Diacetyl (v. P., B.). Beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Stickoxyden entsteht 4.5-Dimethyl-1.2.3-triazol (v. P., B.). Beim Behandeln mit überschüssigem Bromwasser erhält man 2.2.3.3-Tetrabrom-butan (v. P., B.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbrote Färbung (v. P., B.). — $C_4H_8N_4 + HCl$. Nadeln. F: 131° (v. P., B.). — $2C_4H_8N_4 + AgNO_3$. Prismen. F: 188° (Zers.); explodiert bei raschem Erhitzen (v. P., B.). — $C_4H_8N_4 + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 145° (v. P., B.). — Chloroplatinat. Zersetzt sich bei 215°; ziemlich leicht löslich in Wasser (v. P., B.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 124—125°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (v. P., B.).

1-Benzalamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol $C_{11}H_{12}N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (s. o.) mit Benzaldehyd (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 667). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; löslich in verd. Säuren.

1-Benzamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol $C_{11}H_{12}ON_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dibenzoyl-5.6-dimethyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin (Syst. No. 4013) mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645; **42**, 664). Beim Behandeln von 1-Amino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Benzoylchlorid in Natronlauge oder in Chloroform unter Zusatz eines säurebindenden Mittels (v. P., B., *B.* **42**, 667). — Krystallpulver mit 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung krystallisiert nicht und nimmt an der Luft 1 H_2O auf. F: 95°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in 50 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser; sehr leich löslich in Alkalilaugen und Säuren. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

1-Dibenzoylamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol $C_{18}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ (C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dibenzoyl-5.6-dimethyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin (Syst. No. 4013) auf 150° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **78**, 546; vgl. a. ST., *B.* **59** [1926], 1743). Beim Behandeln von 1-Benzamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit Benzoylchlorid in Chloroform bei Gegenwart von Soda (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **42**, 667). — Nädelchen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 110—115° (v. P., B.), 114° (ST.) oder Prismen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 96° (v. P., B.).

2. ***3.5-Dimethyl-1.2.4-triazol*** $C_4H_7N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Acetamid mit Acetylhydrazin auf 220° (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1188). Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-hydrazin mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 250° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **69**, 153; *B.* **32**, 797). Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-hydrazin oder Tetraacetylhydrazin mit alkoh. Ammoniak auf 200° (ST., *B.* **32**, 797). Das Nitrat entsteht beim Sättigen einer wäßr. Lösung von 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol (s. u.) mit Stickoxyden bei 0° und Eindampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (SI.; DEDICHEN, *B.* **39**, 1850). — Sehr hygroskopische Nadeln oder Blättchen (aus Chloroform). F: 142° (SI.; D.), 141—142° (ST.). Kp_{759}: 258° (SI.); Kp_{10}: 159° (ST.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (SI.). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform (ST.; SI.). Reagiert schwach sauer (ST., *J. pr.* [2] **69**, 154). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6{,}2\times10^{-11}$ (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylformiat durch das Hydrochlorid) (D.). — $C_4H_7N_3+HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 199° (SI.; D.). Sehr leicht löslich in Wasser (SI.). — $C_4H_7N_3+HNO_3$. Hygroskopische Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 125° (SI.; D.). Explodiert bei stärkerem Erhitzen (SI.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (SI.). — $AgC_4H_6N_3$. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Dicyan (SI.). Löslich in Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak. — $C_4H_7N_3+AgNO_3$. Weiß. Zersetzt sich bei ca. 230° (ST., *J. pr.* [2] **69**, 154).

4-Phenyl-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol $C_{10}H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Destillieren von N.N'-Diacetyl-hydrazin mit Anilin, von Acetylhydrazin mit Acetanilid oder am besten von N.N'-Diacetyl-hydrazin mit Acetanilid (PELLIZZARI, ALCIATORE, *R. A. L.* [5] **10** I, 446). — Nadeln (aus Benzol). F: 237°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Wasser und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin; löslich in Mineralsäuren. — $2C_{10}H_{11}N_3+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 256—257° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{11}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175°.

4-o-Tolyl-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-hydrazin mit Acet-o-toluidid über 200° (PELLIZZARI, ALCIATORE, *R. A. L.* [5] **10** I, 448). — Krystalle (aus Benzol). F: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Äther und Ligroin; löslich in Säuren. — $2C_{11}H_{13}N_3+PtCl_4$. Hellgelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 255°. Unlöslich in Wasser. — $2C_{11}H_{13}N_3+2HCl+PtCl_4$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 244—245° (Zers.). Liefert beim Kochen mit Wasser das vorangehende Platinsalz. — Pikrat $C_{11}H_{13}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

4-p-Tolyl-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-hydrazin mit Acet-p-toluidid auf 250° (PELLIZZARI, ALCIATORE, *R. A. L.* [5] **10** I, 450). — Nadeln (aus Benzol). F: 228°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin. — $2C_{11}H_{13}N_3+PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. F: 250—254° (Zers.). Unlöslich. — Pikrat $C_{11}H_{13}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Leichter löslich in Alkohol als in Wasser.

4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol $C_4H_8N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Konstitution nach BÜLOW, *B.* **39**, 2618; STOLLÉ, Privatmitt. — *B.* Beim Erhitzen von Acetonitril mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 180° (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 255; D., *B.* **39**, 1855; vgl. C., *J. pr.* [2] **52**, 272). Beim Behandeln von Acethydroximsäurechlorid mit Hydrazin in Alkohol unter Kühlung (WIELAND, *B.* **40**, 1678). Beim Erhitzen von Acetylhydrazin auf 180°

(PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 330; *G.* **39** I, 535). Beim Erhitzen von Diacetylanilin mit Hydrazinhydrat auf 260° (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1185). Beim Kochen von 4-Acetamino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol mit verd. Schwefelsäure (P., *R. A. L.* [5] **8** I, 331; *G.* **39** I, 536). — Prismen (aus Essigester). F: 199° (D.), 196° (P.; SI.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Ligroin, Äther und Benzol (C., D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung bei 25°: $1,4 \times 10^{-10}$ (bestimmt durch Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure) (D.). — Beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Stickoxyden und Eindampfen auf dem Wasserbad entsteht 3.5-Dimethyl-1.2.4-triazol (SI.). Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (SI.). Gibt mit 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester in Alkohol bei 45—55° γ-Brom-α-{[3.5-dimethyl-1.2.4-triazolyl-(4)-imino]-methyl}-glutaconsäure-α-methylester-γ-[3.5-dimethyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amid] (s. u.) (BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1995). — $C_4H_8N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (P., *G.* **39** I, 537), 232° (SI.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (P.). — $2C_4H_8N_4 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 230°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (P.). — $C_4H_8N_4 + HgCl_2$. Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1779). — $2C_4H_8N_4 + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (R., M.; P.). Unlöslich in Wasser (R., M.). — $2C_4H_8N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen. Schmilzt wasserfrei bei 260° (P.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (P.), sehr schwer in kaltem Alkohol (R., M.). Liefert beim Kochen mit Wasser das vorangehende Platinsalz (R., M.; P.).

4-[3-Nitro-benzalamino]-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{11}O_2N_5$ = $CH_3\cdot C\text{——}N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $N\cdot N:C\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart einer geringen Menge Piperidin (PELLIZZARI, *G.* **39** I, 539). — Gelbe Krystalle mit $2H_2O$ (aus Alkohol), F: 175°; wasserfreie Krystalle (aus Benzol), F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser unter geringer Zersetzung, schwer löslich in Benzol.

4 - Cinnamalamino - 3.5 - dimethyl - 1.2.4 - triazol $C_{13}H_{14}N_4$ = $CH_3\cdot C\text{——}N\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1272). — Nadeln. F: 243°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

4 - Salicylalamino - 3.5 - dimethyl - 1.2.4 - triazol $C_{11}H_{12}ON_4$ = $CH_3\cdot C\text{——}N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $N\cdot N:C\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1271). — Platten mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure.

4-Acetamino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol $C_6H_{10}ON_4$ = $CH_3\cdot C\text{——}N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ / $N\cdot N:C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 330; *G.* **39** I, 538). Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-hydrazin auf 180—190° (P.). — Prismen (aus Aceton). F: 163°. Nimmt an feuchter Luft 1 H_2O auf und schmilzt dann bei 80—120°.

γ - Brom - α - {[3.5 - dimethyl - 1.2.4 - triazolyl - (4) - imino]-methyl}-glutaconsäure-α-methylester-γ-[3.5-dimethyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amid] bezw. **γ - Brom - α - {[3.5 - dimethyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amino]-methylen}-glutaconsäure-α-methylester-γ-[3.5-dimethyl - 1.2.4 - triazolyl - (4) - amid]** $C_{15}H_{19}O_3N_8Br$ = $[N:C(CH_3)]_2 > N\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot N < [C(CH_3):N]_2$ bezw. $[N:C(CH_3)]_2 > N\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C(CO_2\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot N < [C(CH_3):N]_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 4 - Amino - 3.5 - dimethyl - 1.2.4 - triazol mit 3 - Brom - cumalin - carbonsäure - (5)-methylester in Alkohol auf 45—55° (BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1995). — Nadeln (aus Alkohol + Chloroform + Äther). F: 205°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

4 - Amino - 3.5 - dimethyl - 1.2.4 - triazol - mono - hydroxymethylat $C_5H_{12}ON_4$ = $(CH_3)_2C_2N_3(NH_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1270). — Chlorid $C_5H_{11}N_4\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Perjodid $C_5H_{11}N_4\cdot I + 2I$. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit alkoh. Jod-Lösung (R.). Braune Nadeln (aus Methanol + Chloroform). F: 101°. Unlöslich in kaltem Chloroform. Spaltet beim Kochen mit Wasser Jod ab und liefert das Jodid zurück. — $C_5H_{11}N_4\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Geht in wäßr.

Lösung in ein orangefarbenes Goldsalz über. — $2C_5H_{11}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser.

4. Stammkerne $C_5H_9N_3$.

1. *4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-äthyl-1.2.3-triazol* $C_5H_9N_3$ = $C_2H_5 \cdot C{=}C \cdot CH_3$ / $HN \cdot N{:}N$ bezw. $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot NH \cdot N$ bezw. $C_2H_5 \cdot C{=}C \cdot CH_3$ / $N{:}N \cdot NH$.

2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von γ-Acetyloximino-β-phenylhydrazono-pentan mit Wasser (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 312). Durch Reduktion von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (s. u.) oder von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd (S. 32) mit Zink und Salzsäure (PONZIO, *G.* **29** I, 354). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt unterhalb 0° (B., v. PE.). Kp: 270° (B., v. PE.); $Kp_{751,1}$: 282—283° (Po.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (Po.). — Liefert beim Oxydieren mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (B., v. PE.).

2-[4(?)-Chlor-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Chlor-phenyl]-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{12}N_3Cl$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd oder 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd (S. 32) mit Salzsäure auf 150° (PONZIO, *G.* **29** I, 356). Bei vorsichtigem Erwärmen von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol mit 1 Mol Chlorwasser (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Löslich in Chloroform, Ligroin und Äther. Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 127—128° (P., Privatmitt.).

2-[4(?)-Brom-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Brom-phenyl]-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{12}N_3Br$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol und 1 Mol Bromwasser (PONZIO, *G.* **29** I, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2-[4(?)-Nitro-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Nitro-phenyl]-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,52) auf 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol (PONZIO, *G.* **29** I, 355). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Chloroform.

2-[4(?)-Chlor-2(oder 3)-nitro-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Chlor-2(oder 3)-nitro-phenyl]-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{11}O_2N_4Cl$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_3Cl \cdot NO_2) \cdot N$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4(?)-Chlor-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol mit Salpetersäure (D: 1,37) (PONZIO, *G.* **29** I, 357). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 86—87°. Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 127—128° (P., Privatmitt.).

2-[2.4(?)-Dinitro-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-[2.4(?)-Dinitro-phenyl]-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{11}O_4N_5$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $N \cdot N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot N$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol mit Salpeterschwefelsäure (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_{11}H_{13}ON_3$ = $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $O{:}N \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. $C_2H_5 \cdot C{-}C \cdot CH_3$ / $O{<}N \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Durch Oxydation von γ-Oximino-β-phenylhydrazono-pentan mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform (PONZIO, *G.* **29** I, 353). — Gelbliche Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Liefert beim Reduzieren mit Zink und konz. Salzsäure 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol. — $C_{11}H_{13}ON_3 + HCl$. Unbeständig. Wurde nicht ganz rein erhalten.

2 - [4(?) - Nitro - phenyl] - 4 - methyl - 5 - äthyl - 1.2.3 - triazol - 1(bezw. 1.5) - oxyd $C_{11}H_{12}O_3N_4$ = $C_2H_5\cdot C$—$C\cdot CH_3$ / $O{:}N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ bezw. C_2H_5—C—C·CH_3 / $O<N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (PONZIO, *G.* **29** I, 353). — Gelbliche Plättchen (aus Alkohol). F: 156—157°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Chloroform und Benzol.

2 - Phenyl - 4 -methyl - 5 - äthyl - 1.2.3 - triazol - 3(bezw. 3.4) - oxyd $C_{11}H_{13}ON_3$ = $C_2H_5\cdot C$—$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N{:}O$ bezw. $C_2H_5\cdot C$—$C<CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N>O$. *B.* Durch Oxydation von β-Oximino-γ-phenylhydrazono-pentan mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform (PONZIO, *G.* **29** I, 350). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 43—44°. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol. — $C_{11}H_{13}ON_3+HCl$. Unbeständige Prismen.

2 - [4(?) - Nitro - phenyl] - 4 - methyl - 5 - äthyl - 1.2.3 - triazol - 3(bezw. 3.4)-oxyd $C_{11}H_{12}O_3N_4$ = $C_2H_5\cdot C$—$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N{:}O$ bezw. $C_2H_5\cdot C$—$C<CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N>O$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (PONZIO, *G.* **29** I, 352). — Gelbliche Plättchen (aus Alkohol). F: 131°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Alkohol.

2-[4(?)-Amino-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Amino-phenyl]-C-methyl-C-äthyl-osotriazol $C_{11}H_{14}N_4$ = $C_2H_5\cdot C$—$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N$. *B.* Durch Reduktion von 2-[4(?)-Nitro-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol, 2-[4(?)-Nitro-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd oder 2-[4(?)-Nitro-phenyl]-4-methyl-5-äthyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd mit Zink und alkoh. Salzsäure (PONZIO, *G.* **29** I, 356). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther. Wird leicht gelbrot.

2. ***3(bezw. 5)-Propyl-1.2.4-triazol*** $C_5H_9N_3$ = HC═N / $HN\cdot N{:}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. HC—N / $N\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. HC—NH / $N\cdot N{:}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

1-Phenyl-5-propyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{13}N_3$ = HC—N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-propyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Phosphorpentasulfid (CLEVE, *B.* **29**, 2676). Durch Reduktion von 1-Phenyl-3-chlor-5-propyl-1.2.4-triazol mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (CL., *B.* **30**, 2434). — Schwach riechendes, farbloses Öl, das an der Luft braun wird. Kp: 285—286° (geringe Zers.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D: 1,083. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in rauchender Salzsäure. — $C_{11}H_{13}N_3+2HgCl_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 111—112°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. Wird durch Wasser und verd. Säuren zersetzt. — $2C_{11}H_{13}N_3+2HCl+PtCl_4+4H_2O$. Gelbrote Prismen. Leicht löslich in Salzsäure. — **Pikrat.** Hellgelbe Nadeln. F: 128—130°.

1-Phenyl-3-chlor-5-propyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{12}N_3Cl$ = ClC—N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-propyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid auf 150—200° (CLEVE, *B.* **30**, 2433). — Gelbliches Öl. Kp: 326,5° (korr.; teilweise Zers.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D: 1,188. — $C_{11}H_{12}N_3Cl+HCl$. Schuppen.

3. ***3(bezw. 5)-Isopropyl-1.2.4-triazol*** $C_5H_9N_3$ = HC═N / $HN\cdot N{:}C\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. HC—N / $N\cdot NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. HC—NH / $N\cdot N{:}C\cdot CH(CH_3)_2$.

1-Phenyl-5-isopropyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} HC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-chlor-5-isopropyl-1.2.4-triazol mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (CLEVE, *B.* **29**, 2675). — Prismen (aus Ligroin). F: 58°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und rauchender Salzsäure. — $C_{11}H_{13}N_3 + HCl$. Blätter. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{13}N_3 + HI$. Blätter oder Prismen (aus Jodwasserstoffsäure). Schwer löslich in Jodwasserstoffsäure. — $2C_{11}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Gelbrote Tafeln.

1-Phenyl-3-chlor-5-isopropyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{12}N_3Cl$ = $\begin{matrix} ClC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-isopropyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—200° (CLEVE, *B.* **29**, 2675). — Nadeln (aus Wasser), Prismen oder Rhomboeder (aus Ligroin). F: 56°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißer rauchender Salzsäure. Ist flüchtig mit Wasserdampf.

5. Stammkerne $C_6H_{11}N_3$.

1. ***3(bezw. 5)-Butyl-1.2.4-triazol*** $C_6H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}NH \\ N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-butyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} HC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-chlor-5-butyl-1.2.4-triazol mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (CLEVE, *B.* **29**, 2676; **30**, 2435). — Öl. Kp: 288—289°. Löslich in rauchender Salzsäure. — $C_{12}H_{15}N_3 + HgCl_2$. Prismen. F: 116°. — $2C_{12}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. — Pikrat $C_{12}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 136°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

1-Phenyl-3-chlor-5-butyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{matrix} ClC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-butyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—200° (CLEVE, *B.* **29**, 2676; **30**, 2434). — Öl. Kp: 327—328° (korr.). D: 1,155.

2. ***3.5-Diäthyl-1.2.4-triazol*** $C_6H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{—}NH \\ N\cdot N:C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Sättigen einer Lösung von 4-Amino-3.5-diäthyl-1.2.4-triazol (s. u.) in verd. Salpetersäure mit Stickoxyden unter Kühlung und Eindampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (DEDICHEN, *B.* **39**, 1851). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 66°. Kp: 267°; Kp_{30}: 190°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung bei 25°: ca. 6×10^{-11} (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Äthylformiat durch das Hydrochlorid). — $C_6H_{11}N_3 + HCl$. Sehr hygroskopisch. F: 191°.

4-Amino-3.5-diäthyl-1.2.4-triazol $C_6H_{12}N_4$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **39**, 2618. — *B.* Aus Propionitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 180° (DEDICHEN, *B.* **39**, 1855). — Prismen (aus Essigester). F: 167°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in wäßr. Lösung bei 25°: $1,7\times10^{-10}$ (bestimmt durch die Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure) (D.).

6. Stammkerne $C_8H_{15}N_3$.

1. ***3.5-Dipropyl-1.2.4-triazol*** $C_8H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\text{——}NH \\ N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibutyryl-hydrazin mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 250° (STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] **69**, 493). Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von 4-Amino-3.5-dipropyl-1.2.4-triazol mit Stickoxyden (ST., Z.). Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von Buttersäureäthylester mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150° (ST., Z.). — Sehr hygroskopische Krystallmasse. F: 70°. Kp_{16}: 177°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Wasser. — $AgC_8H_{14}N_3$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Weiß. Kaum löslich in Ammoniak.

4-Amino-3.5-dipropyl-1.2.4-triazol $C_8H_{16}N_4$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Konstitution nach BÜLOW, *B.* **39**, 2618; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416; ST., Privatmitt. — *B.* Beim Erhitzen von Buttersäurehydrazid im Rohr auf 180° (ST., ZINSSER, *J. pr.* [2] **69**, 488). — Blättchen (aus Äther + Alkohol). F: 179°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther (ST., Z.).

2. ***3.5-Diisopropyl-1.2.4-triazol*** $C_8H_{15}N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C$=N / $HN\cdot N:C\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C$—NH / $N\cdot N:C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N.N'-Diisobutyrylhydrazin mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 360° (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] **69**, 500). — Wurde nicht rein dargestellt. Krystallmasse. Schmelzpunkt des Rohprodukts: 140—150°. — $AgC_8H_{14}N_3$. Löslich in überschüssigem Ammoniak.

4-Amino-3.5-diisopropyl-1.2.4-triazol $C_8H_{16}N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot CH(CH_3)_2$. Konstitution nach BÜLOW, *B.* **39**, 2618; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416; ST., Privatmitt. — *B.* Beim Erhitzen von Isobutyrylhydrazin im Rohr auf 270° (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] **69**, 498). — Blättchen (aus Äther + Alkohol). F: 221° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

7. **3.5-Diisobutyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{19}N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C$=N / $HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C$—NH / $N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

4-Amino-3.5-diisobutyl-1.2.4-triazol $C_{10}H_{20}N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Konstitution nach BÜLOW, *B.* **39**, 2618; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416; ST., Privatmitt. — *B.* Als Nebenprodukt beim Kochen von Isovaleriansäureäthylester und Hydrazinhydrat (STOLLÉ, HILLE, *J. pr.* [2] **69**, 483). — Tafeln (aus Wasser). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther; leicht löslich in verd. Säuren.

8. **3.5-Di-n-undecyl-1.2.4-triazol** $C_{24}H_{47}N_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C$=N / $HN\cdot N:C\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C$—NH / $N\cdot N:C\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Laurinsäurehydrazid im Rohr auf 300° (STOLLÉ, SCHÄTZLEIN, *J. pr.* [2] **69**, 505). Beim Erhitzen von 4-Amino-3.5-di-n-undecyl-1.2.4-triazol im Vakuum auf 250° (ST., SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalilaugen.

4-Amino-3.5-di-n-undecyl-1.2.4-triazol $C_{24}H_{48}N_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Laurinsäurehydrazid im Rohr auf 160° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89** [1914], 514; STOLLÉ, SCHÄTZLEIN, *J. pr.* [2] **69**, 505). — F: 142° (ST., SCH.; C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilaugen und verd. Säuren (C.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 250° 3.5-Di-n-undecyl-1.2.4-triazol (ST., SCH.).

D. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. **1.3.5-Triazin** $C_3H_3N_3$, Formel I.

I. (Ring: N, N, N) II. (Ring: O:N, N:O, N→O) III. (CH—O, N, N, O, HC, CH, N—O)

1.3.5-Triazin-trioxyd, trimeres Formonitriloxyd, Tris-formonitriloxyd, Trifulmin $C_3H_3O_3N_3$, Formel II bezw. III. *B.* Bei Zusatz berechneter Mengen von verd. Ammoniak oder verd.

Soda-Lösung zu einer eisgekühlten wäßrigen Lösung von Methylnitrolsäure (Bd. II, S. 92) (WIELAND, *B.* **42**, 809). — Fast farbloses, höchst explosives Pulver. Löst sich in allen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Wärme unter Zersetzung. Explodiert bei Berührung mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig hauptsächlich Ameisensäure und Ammoniak, bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Alkohol überwiegend Blausäure. Zersetzt sich in wäßr. Suspension bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Formhydroxamsäure, Harnstoff und Kohlendioxyd; in warmem Wasser erhält man Harnstoff. Spaltet sich bei der Einw. von 20%iger Salzsäure hauptsächlich in Ameisensäure und Hydroxylamin; daneben entstehen in geringer Menge Kohlensäure und Ammoniak. Bei der Einw. von 30%iger Salzsäure wurde Formylchloridoxim isoliert. Zersetzt sich bei der Einw. von wäßr. Ammoniak unter Bildung von Harnstoff. Liefert mit 3 Mol ca. 5%iger Natronlauge Cyansäure sowie geringe Mengen Blausäure und Formhydroxamsäure. Beim Behandeln mit Anilin in Alkohol erhält man N-Phenylharnstoff.

2.4.6-Trichlor-1.3.5-triazin, Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DIELS, *B.* **32**, 692; CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 194. — Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch (BINEAU, *A. ch.* [2] **68**, 424; NAUMANN, VOGT, *A.* **155**, 175) und kryoskopisch in 1.3.5-Trichlor-benzol (BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 193) bestimmt. — *B.* Aus wasserfreier Blausäure und trocknem Chlor im Sonnenlicht (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **38**, 370; *Ann. Phys.* **14** [1828], 443). Aus Blausäure und Chlor in wasserfreiem Äther (GAUTIER, *A.* **141**, 124) oder in alkoholhaltigem Chloroform (KLASON, *J. pr.* [2] **34**, 154; D., *B.* **32**, 693; vgl. FRIES, *B.* **19**, 2056) unter Kühlung. Aus Chlorcyan in Gegenwart von wenig Wasser, Chlorwasserstoff (NEF, *A.* **287**, 358; HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2472) oder Chlor (WURTZ, *A.* **79**, 285; N., V.). Bei der Einw. von Chlor auf Kaliumrhodanid in der Hitze (LIEBIG, *A.* **10**, 38). Beim Einleiten von Chlor in gekühltes Methylrhodanid im Sonnenlicht (CAHOURS, *A.* **61**, 96; RICHE, *A.* **92**, 357; JAMES, *Soc.* **51**, 269). Beim Erhitzen von Cyanursäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (BEILSTEIN, *A.* **116**, 357). — Stark chlorähnlich und nach Mäusen riechende (SÉR.) Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **19**, 2063; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 564). F: 145° (G.), 146° (J.; A. W. HOFMANN, *B.* **19**, 2063). Kp: 190°; $D_{(fest)}$: ca. 1,320 (SÉR.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 293,7 kcal/Mol (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 344). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 856. Schwer löslich in kaltem Wasser unter allmählicher Zersetzung (SÉR.). Unzersetzt löslich in kaltem absolutem Alkohol (LIEB.; KL., *J. pr.* [2] **34**, 157), in Äther, Chloroform, Eisessig (KL.) und Acetonitril (FINGER, *J. pr.* [2] **75**, 103). — Cyanurchlorid wird durch Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in Cyanursäure und Salzsäure gespalten (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **38**, 375). Dieselbe Reaktion vollzieht sich in wasserhaltigem Alkohol (s. a. weiter unten) (LIEBIG, *A.* **10**, 43). Von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure wird Cyanurchlorid teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanursäure verwandelt (KL., *J. pr.* [2] **34**, 157). Gibt beim Schütteln mit kalter 57%iger Jodwasserstoffsäure Cyanurjodid und 6-Chlor-2.4-dijod-1.3.5-triazin (S. 36) (KLASON, *J. pr.* [2] **34**, 157; vgl. a. CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 200). Liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat im Rohr auf 100° Acetylchlorid und cyanursaures Natrium (SENIER, *B.* **19**, 310); analog reagieren Natriumformiat und Natriumbenzoat (SEN.). Beim Verreiben mit Natriumsulfid (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2201) oder beim Erwärmen mit konz. Kaliumhydrosulfid-Lösung (KL., *J. pr.* [2] **33**, 116) erhält man die entsprechenden Salze der Trithiocyanursäure (S. 259). Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung von Cyanurchlorid in Äther bei 0° bildet sich 4.6-Dichlor-2-amino-1.3.5-triazin (S. 152) (DIELS, *B.* **32**, 695); bei der Einw. von wäßr. Ammoniak erhält man 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin (S. 225) (LIEBIG, *A.* **10**, 43; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 90), beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 100° Melamin (S. 245) (HOFM., *B.* **18**, 2765). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol + Acetonitril 2.4.6-Trihydrazino-1.3.5-triazin (S. 248) (FINGER, *J. pr.* [2] **75**, 103). Beim Kochen von Cyanurchlorid mit wasserfreien Alkoholen bilden sich hauptsächlich Alkylchloride und Cyanursäure, in untergeordneter Menge Cyanursäureester und Chlorwasserstoff (KL., *J. pr.* [2] **34**, 157). Cyanurchlorid gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub in wäßr. Methanol oder verd. Alkohol 6-Chlor-2.4-dimethoxy-1.3.5-triazin (S. 123) bezw. 6-Chlor-2.4-diäthoxy-1.3.5-triazin (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3195). Liefert mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung Cyanursäure-trimethylester (S. 126) (HOFM., *B.* **19**, 2063). Liefert beim Behandeln mit Brombenzol (KL., *J. pr.* [2] **35**, 83) oder Jodbenzol (KRAFFT, *B.* **22**, 1760) in Gegenwart von Natrium in Äther Kyaphenin (S. 97) und 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin. Beim Kochen mit 4-Brom-phenetol und Natrium in Äther erhält man 6-Chlor-2.4-bis-[4-äthoxy-phenyl]-1.3.5-triazin (S. 125) und 2.4.6-Tris-[4-äthoxy-phenyl]-1.3.5-triazin (S. 130) (D., LIEBERM.). Liefert beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol und Äther und Eindunsten des Filtrats an feuchter Luft [4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäurediäthylester (KOLB, *J. pr.* [2]

49, 92). Cyanurchlorid reagiert mit Methylamin in gekühltem Äther unter Bildung von 4.6-Dichlor-2-methylamino-1.3.5-triazin (DIELS, *B.* **32**, 700) bezw. 6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin (KL., *J. pr.* [2] **33**, 293). Bei Ausführung der Reaktion in wasserfreiem Methanol bilden sich 6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin und 6-Chlor-4-methylamino-2-methoxy-1.3.5-triazin (S. 267) (HOFM., *B.* **18**, 2766, 2771). Beim Schmelzen mit salzsaurem Dimethylamin oder Trimethylamin erhält man 2.4.6-Tris-dimethylamino-1.3.5-triazin (HOFM., *B.* **18**, 2773). Liefert mit Phenylhydrazin je nach den Versuchsbedingungen 4.6-Dichlor-2-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (S. 153), 6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (S. 227) oder 2.4.6-Tris-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (S. 248) (FRIES, *B.* **19**, 2059, 2060). — Cyanurchlorid ist sehr giftig (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **38**, 375).

2.4.6-Tribrom-1.3.5-triazin, Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 200. — *B.* Durch Polymerisation von Bromcyan: beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° (EGHIS, *B.* **2**, 159); beim Aufbewahren in Äther bei Gegenwart von Brom oder Bromwasserstoff (PONOMAREW, *B.* **18**, 3262; vgl. E.); beim Kochen in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1054). Bei der Einw. von Brom auf wasserfreie Blausäure in Äther unter Kühlung (P.; vgl. SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **38**, 374; *Ann. Phys.* **14** [1828], 446). Beim Erhitzen von trocknem Kaliumferrocyanid oder Kaliumferricyanid mit überschüssigem Brom auf 200—220° (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2893, 2894). — *Darstellung* durch Einw. von Brom auf eine Lösung von rohem Bromcyan in feuchtem Benzol: F. NAEBE, Diss. Techn. Hochsch. [Dresden 1907], S. 2. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300° (E.; SCH., NÖRR). Unlöslich in absol. Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Äther (E.); unlöslich in Chloroform (P.). 1000 Tle. Benzol lösen bei Zimmertemperatur 2,78 Tle. (v. MEYER, NAEBE, *J. pr.* [2] **82**, 532). — Zerfällt beim Aufbewahren an feuchter Luft sowie beim Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure und Bromwasserstoff (E.). Beim Behandeln mit Natriummethylat- oder äthylat-Lösung unter Kühlung entstehen Cyanursäure-trimethylester bezw. -triäthylester (P.). Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140—150° erhält man Cyanursäure und Acetylbromid (P.). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150° Ammelid (S. 243) (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1012; vgl. WERNER, *Soc.* **103** [1913], 2281).

Br
N N
Br·⌊ N ⌋·Br

6-Chlor-2.4-dijod-1.3.5-triazin $C_3N_3ClI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Cyanurjodid bei der Einw. von 57%iger Jodwasserstoffsäure auf Cyanurchlorid in der Kälte (KLASON, *J. pr.* [2] **34**, 160). — Farblose, federförmige Krystalle (durch Sublimation des nicht rein erhaltenen Cyanurjodids). Sublimiert, ohne zu schmelzen, unter teilweiser Zersetzung. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 125° Cyanursäure, Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff.

I
N N
Cl·⌊ N ⌋·I

2.4.6-Trijod-1.3.5-triazin, Cyanurjodid $C_3N_3I_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Wurde nur in höchst unreinem Zustand [1]) als dunkelbraunes Pulver isoliert (KLASON, *J. pr.* [2] **34**, 158). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt oberhalb 200° in Jod und Paracyan (Bd. II, S. 553). Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 125° Cyanursäure und Jodwasserstoff.

I
N N
I·⌊ N ⌋·I

2. 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-vinyl-1.2.3-triazol $C_5H_7N_3$ =

$CH_2:CH\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $CH_2:CH\cdot C{-}C\cdot CH_3$ / $N\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_2:CH\cdot C{=}C\cdot CH_3$ / $N:N\cdot NH$.

1-Phenyl-4-dichlormethyl-5-[α.β-dichlor-vinyl]-1.2.3-triazol $C_{11}H_7N_3Cl_4$ = $CHCl:CCl\cdot C{=}C\cdot CHCl_2$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$. *B.* Aus der Säure $C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$ ([1-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichloressigsäure oder α.β-Dichlor-β-[1-phenyl-4-dichlormethyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-acrylsäure) (S. 289) durch Erhitzen für sich auf 160° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *A.* **313**, 295). — Nadeln. F: 95—96°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin $C_6H_9N_3$, Formel I.

2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin-trioxyd, trimeres Acetonitriloxyd, Tris-acetonitriloxyd $C_6H_9O_3N_3$, Formel II bezw. III. *B.* Aus Äthylnitrolsäure (Bd. II, S. 189) beim

I. CH_3 / N N / CH_3·⌊ N ⌋·CH_3

II. CH_3 / O:N N:O / CH_3·⌊ N ⌋·CH_3 / O

III. CH_3 / C—O / N N / O< / CH_3·C C·CH_3 / N—O

[1]) Der angegebene Chlorgehalt von 3% entspricht einem Gehalt von ca. 36% Chlordijodtriazin.

Aufbewahren mit 1/2 Mol Soda-Lösung bei Zimmertemperatur oder aus den farblosen Salzen der Äthylnitrolsäure beim Behandeln mit verd. Salzsäure (WIELAND, *B.* **42**, 816, 818). — Amorph. Zersetzt sich im Capillarrohr bei ca. 95°. Leichter löslich als Trifulmin (S. 34). — Liefert beim Kochen in Toluol oder Xylol Methylisocyanat, bei kurzem Erwärmen mit wenig Salzsäure Acethydroxamsäure, beim Kochen mit Säuren Essigsäure und Hydroxylamin. Beim Erwärmen mit Anilin erhält man N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff. Verhalten gegen Brom in Wasser: W.

2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin, trimeres Trichloracetonitril $C_6N_3Cl_9$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (TSCHERWEN-IWANOW, *J. pr.* [2] **46**, 151). — *B.* Beim Kochen von 1.3.5-Triazin-tricarbonsäure-(2.4.6)-triäthylester (S. 300) mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des erhaltenen Öls mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 150—155° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 77). Aus Trichloracetonitril in Gegenwart von Chlorwasserstoff im Sonnenlicht unter Ausschluß von Feuchtigkeit (W.); wesentlich rascher scheint die Polymerisation in Gegenwart von Bromwasserstoff zu verlaufen (TSCH.-IW., *J. pr.* [2] **46**, 145). — Prismen (aus Alkohol). F: 96° (W.; TSCH.-IW.). Flüchtig mit Wasserdampf (W.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Wasser (W.). — Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, verd. Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohr auf 150—170° unverändert (W.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° bildet sich Ammoniak (W.). Wird von alkoh. Kalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur, von verd. Kalilauge erst beim Kochen unter Bildung von Chloroform und Cyanursäure zersetzt (W.). — Liefert mit alkoholischem oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur 6-Amino-2.4-bis-trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 154), beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105—110° 4.6-Diamino-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 230) und beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 120° oder mit alkoh. Ammoniak auf 160—170° 2-Oxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin (S. 244) (W.). Reagiert analog mit Methylamin (W.). Liefert bei Behandlung mit Phenylhydrazin salzsaures Phenylhydrazin (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 114).

CCl_3 — N N — $CCl_3 \cdot$ N $\cdot CCl_3$

2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin, trimeres Tribromacetonitril $C_6N_3Br_9$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BROCHE, *J. pr.* [2] **47**, 304; **50**, 104). — *B.* Beim Sättigen von Tribromacetonitril mit trocknem Chlorwasserstoff oder (weniger gut) mit Jodwasserstoff und Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr (B., *J. pr.* [2] **47**, 304; **50**, 102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (B., *J. pr.* [2] **50**, 104). Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser (B., *J. pr.* [2] **50**, 103, 105). — Einw. von Ammoniak und Aminen: B., *J. pr.* [2] **50**, 105—111. Liefert mit Phenylhydrazin in Äther je nach den Versuchsbedingungen eine Verbindung $C_{10}H_6N_5Br_3$ (s. u.) oder bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin (B., *J. pr.* [2] **50**, 111).

CBr_3 — N N — $CBr_3 \cdot$ N $\cdot CBr_3$

Verbindung $C_{10}H_6N_5Br_3$. *B.* Bei kurzer Einw. von Phenylhydrazin auf trimeres Tribromacetonitril in Äther (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 111). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther. Leicht löslich in wäßr. Ammoniak. Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung in Cyanursäure und Phenylhydrazin.

4. 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-triazin $C_9H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (OTTO, VOIGT, *J. pr.* [2] **36**, 89). — *B.* Entsteht neben 2.4.5-Triäthyl-imidazol bei der Reduktion von 2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-1.3.5-triazin in warmer alkoholischer Lösung mit Zink und Eisessig (O., V.; O., *B.* **23**, 836) oder besser mit Zink allein (TROEGER, *J. pr.* [2] **50**, 450). — Flüchtige, hexagonale Prismen (O., V.). F: 29° (O., V.). Kp: 193—195° (O., V.; TR.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther, ziemlich schwer in Wasser, und zwar in warmem Wasser schwerer als in kaltem (O., V.). Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure; wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 115° (O., V.) sowie beim Aufbewahren des Hydrochlorids in wäßr. Lösung (O., TR.) in Ammoniak und Propionsäure zersetzt. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoh. Essigsäure auf dem Wasserbad 2.4.5-Triäthyl-imidazol (TR.). — Physiologisches Verhalten: O., V.; O., TR., *B.* **23**, 767. — $C_9H_{15}N_3 + HCl$ (O., TR.).

C_2H_5 — N N — $C_2H_5 \cdot$ N $\cdot C_2H_5$

2.4.6-Tris-[α-chlor-äthyl]-1.3.5-triazin(?), trimeres α-Chlor-propionitril(?) $C_9H_{12}N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-1.3.5-triazin mit Zink in Alkohol + Eisessig auf dem Wasserbad

$CHCl \cdot CH_3$ — N N (?) — $CH_3 \cdot CHCl \cdot$ N $\cdot CHCl \cdot CH_3$

(TROEGER, *J. pr.* [2] **50**, 447). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich beim Erhitzen.

2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-1.3.5-triazin, trimeres α.α-Dichlor-propionitril $C_9H_9N_3Cl_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. OTTO, VOIGT, *J. pr.* [2] **36**, 92; O., *B.* **23**, 836. — *B.* Neben α.α-Dichlor-propionitril und dimolekularem α.α-Dichlor-propionitril (Bd. II, S. 252) bei der Einw. von trocknem Chlor auf Propionitril, am besten bei 3—10° (O., *A.* **116**, 196; **132**, 181; BECKURTS, O., *B.* **9**, 1594; **10**, 263; O., HOLST, *J. pr.* [2] **41**, 461; O., V.; TROEGER, *J. pr.* [2] **46**, 374). Entsteht spontan aus α.α-Dichlor-propionitril, anscheinend unter dem Einfluß von beigemengter Salzsäure (BECKURTS, O., *B.* **10**, 2041; O., VOIGT, *J. pr.* [2] **36**, 79). Entsteht in geringer Menge auch beim Kochen von α.α-Dichlor-propionitril mit Natrium, Kalium oder Natriumamalgam (B., O., *B.* **10**, 2040; O., V., *J. pr.* [2] **36**, 83). Beim Aufbewahren von mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigtem α.α-Dichlor-propionitril am Licht im geschlossenen Gefäß (TR., *J. pr.* [2] **46**, 355). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (SHADWELL, KAHLBAUM, *J. pr.* [2] **36**, 97; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 37). F: 74,5° (O., *A.* **116**, 201), 73—74° (O., H.; TR., *J. pr.* [2] **46**, 356), 73,5° (B., O.). Löst sich bei 26° in 7,17 Tln. Alkohol und in 0,77 Tln. Äther; unlöslich in Wasser (O., *A.* **116**, 201). Zersetzt sich beim Erhitzen (O., *A.* **116**, 201). — Gibt beim Erwärmen mit Zink in Alkohol oder alkoh. Essigsäure 2.4.6-Tris-[α-chlor-äthyl]-1.3.5-triazin(?), 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-triazin und 2.4.5-Triäthyl-imidazol (O., V.; TR., *J. pr.* [2] **50**, 447, 449, 452). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf dem Wasserbad 2.4.6-Tris-thioacetyl-1.3.5-triazin (S. 260), beim Erwärmen mit Kaliumsulfid in Alkohol 2-Acetyl-4.6-bis-thioacetyl-1.3.5-triazin(?) (TR., HORNUNG, *J. pr.* [2] **57**, 360, 363). Gibt beim Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure α.α-Dichlor-propionsäure (O., V.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 95° α.α-Dichlor-propionamid (O., V.). Gibt beim Erhitzen mit Methanol oder Äthylalkohol und Schwefelsäure die Ester der α.α-Dichlor-propionsäure (O., V.).

E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N_3$.

1. Stammkerne $C_6H_5N_3$.

1. ***Benztriazol*** (***Aziminobenzol***, Formel I, bezw. ***Pseudoaziminobenzol***, Formel II bezw. III; vgl. GRIESS, *B.* **15**, 1878; ZINCKE, CAMPBELL, *A.* **255**, 341, 342)[1])

I. II. III. IV.

$C_6H_5N_3$. Bezifferung der vom Namen „Benztriazol" abgeleiteten Namen s. im Schema IV. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf o-Phenylendiamin in schwefelsaurer Lösung (LADENBURG, *B.* **9**, 222). Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine wäßr. Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* **15**, 2195). Beim Erhitzen von Benzazimidol (S. 41) mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 140—150° (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **311**, 333). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol + Toluol). F: 98,5° (L.), ca. 100° (G.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3917) (Z., *A.* **291**, 320). — $C_6H_5N_3 + HI + 2I$. Stahlblaue Krystalle (aus Alkohol oder Benzin) (Z., SCH.).

1-Äthyl-benztriazol $C_8H_9N_3 = C_6H_4<\substack{N \\ N(C_2H_5)}>N$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N-Äthyl-o-phenylendiamin in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 165). — Gelbes Öl. Kp: 280—281°. Löslich in konzentrierten und warmen verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilaugen.

1.3 - Diäthyl - benztriazoliumhydroxyd $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\substack{N(C_2H_5)(OH) \\ N(C_2H_5)}>N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Das Perjodid entsteht beim Erhitzen von Benztriazol mit Äthyljodid und Natriumäthylat im Rohr auf ca. 150° oder beim Erhitzen des Bleisalzes des Benzazimidols (S. 41) mit Äthyljodid im Rohr auf ca. 180° (NIETZKI, BRAUNSCHWEIG, *B.* **27**, 3382, 3383). — **Salze**: N., B. — **Perjodid**. Dunkle, metallglänzende Krystalle. — $2C_{10}H_{14}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser).

[1]) Zur Konstitution vgl. a. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 118.

1-Phenyl-benztriazol $C_{12}H_9N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}>N$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2-Amino-diphenylamin in verd. Salzsäure (SCHÖPFF, *B.* **23**, 1843). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90° (SCH.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 360° in Stickstoff und Carbazol (Bd. XX, S. 433) (GRAEBE, ULLMANN, *A.* **291**, 16).

1-[4-Nitro-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_8O_2N_4 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(C_6H_4\cdot NO_2)}{}}>N$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (NIETZKI, BAUR, *B.* **28**, 2977). — Goldglänzende Krystalle (aus Eisessig). F: 239°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1-[4-Amino-phenyl]-benztriazol (S. 41).

2-Phenyl-benztriazol $C_{12}H_9N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 2-Nitro-azobenzol mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Lösung (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 134). Durch Oxydation von 2-Amino-azobenzol (GATTERMANN, WICHMANN, *B.* **21**, 1633, 1636; vgl. F. H. WITT, *B.* **45** [1912], 2381, 2383). Beim Behandeln von 2-Phenyl-benztriazol-1-oxyd mit Zinnchlorür und Salzsäure (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3271; BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3824). Beim Diazotieren von 2-Phenyl-5-amino-benztriazol in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsulfat-Lösung mit Alkohol (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **25**, 901). — Nadeln (aus Essigsäure, verd. Alkohol, Benzol oder Petroläther). F: 109° (GAT., WICH.; K., M.; WER., ST.), 109,5° (korr.) (B., H.). Unzersetzt destillierbar (GAT., WICH.). Mit Wasserdampf flüchtig (GAT., WICH.; K., M.; GRAND.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (GAT., WICH.). Unlöslich in Säuren und in Alkalilaugen (GAT., WICH.). — Bleibt bei der Destillation über Zinkstaub unverändert (GAT., WICH.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol o-Phenylendiamin und Anilin (GAT., WICH.). Gibt bei schwachem Erwärmen mit konz. Salpetersäure 2-[4-Nitro-phenyl]-benztriazol (s. u.) (GAT., WICH.). Beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure bildet sich 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol (S. 50) (WILLGERODT, *B.* **25**, 2663).

2-[4-Chlor-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_8N_3Cl = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 2-[4-Chlor-phenyl]-benztriazol-1-oxyd mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3826). — Nadeln. F: 167,5—168,5° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Ligroin, schwer in heißem Alkohol.

2-[4-Brom-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_8N_3Br = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3825). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und warmem Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol, Äther und Aceton, schwer in Alkohol und Petroläther.

2-[4-Nitro-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_8O_2N_4 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 2-Phenyl-benztriazol mit konz. Salpetersäure (GATTERMANN, WICHMANN, *B.* **21**, 1636). — Nadeln (aus Eisessig). F: 275°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig.

2-Phenyl-benztriazol-1-oxyd, Phenylaznitrosobenzol $C_{12}H_9ON_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(:O)}{}}>N\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-azoxybenzol mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung (ZININ, *A.* **114**, 222; WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3262, 3271). Beim Behandeln von 2-Nitro-azobenzol mit wäßrig-alkoholischer Natriumsulfid-Lösung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3824). Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 2-Nitro-azobenzol mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Lösung (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 134). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88,5° (korr.) (B., H.). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol (Z.). Löslich in konz. Salzsäure (Z.; B., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Phenyl-benztriazol (W., ST.; B., H.).

2-[4-Chlor-phenyl]-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_8ON_3Cl = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(:O)}{}}>N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Reduktion von 4′-Chlor-2-nitro-azobenzol mit wäßrig-alkoholischer Natriumsulfid-Lösung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3826). — Nadeln. F: 155 5—156,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, heißem Aceton und warmem Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

[1]) Nach BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3823 ist für A z n i t r o s o v e r b i n d u n g e n auch die Formulierung $C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{O}}>N\cdot R$ in Betracht zu ziehen.

2-[4-Brom-phenyl]-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_8ON_3Br = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(:O)}{}}>N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3825). — Nadeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 162—162,5° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Ligroin, heißem Benzol und heißem Eisessig, leicht in Chloroform und heißem Aceton, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther.

1-p-Tolyl-benztriazol $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{}}>N$. *B.* Beim Behandeln von 2'-Amino-4-methyl-diphenylamin mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 384). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 84—85°. — Liefert bei der trocknen Destillation mit Sand 3-Methyl-carbazol (Bd. XX, S. 445).

2-p-Tolyl-benztriazol $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-p-Tolyl-5-amino-benztriazol beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsulfat-Lösung mit Alkohol (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] **60**, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (W., *J. pr.* [2] **55**, 391; W., K.). Mit Wasserdampf flüchtig (W., K.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol (W., K.).

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-benztriazol $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] **71**, 406). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Mit Wasserdampf flüchtig.

1-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_9ON_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(C_6H_4\cdot OH)}{}}>N$. *B.* Beim Behandeln von 4'-Oxy-2-amino-diphenylamin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung (ULLMANN, FUKUI, *B.* **41**, 626). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und siedendem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_9ON_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol in heißer, schwach alkalischer Lösung an einer Nickelkathode (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 582). Beim Kochen von 2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol-1-oxyd mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3931). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217—219° (E., K.), 219° (G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln (E., K.). Unlöslich in Soda-Lösung, leicht löslich in verd. Natronlauge (E., K.). Wird aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser wieder gefällt (E., K.).

2-[4-Acetoxy-phenyl]-benztriazol $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Acetylieren von 2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3932). — Nadeln. F: 141°.

2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_9O_2N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(:O)}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen einer wäßr. Lösung von Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in eine siedende alkoholische Lösung von 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3931). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232—233°. Unzersetzt flüchtig.

2 - [4 - Acetoxy - phenyl] - benztriazol - 1 - oxyd $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(:O)}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol-1-oxyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3931). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

2-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-benztriazol $C_{16}H_{11}ON_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) in heißer, schwach alkalischer Lösung an einer Nickelkathode (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 584). — Mikroskopische, rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 203—204°. Die äther. Lösung fluoresciert schwach blau. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

Benztriazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(CO_2\cdot C_2H_5)}{}}>N$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf salzsaures [2-Amino-phenyl]-urethan in wäßr. Lösung (RUDOLPH, *B.* **12**, 1296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Färbt sich an der Luft rötlich.

2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-benztriazol, 5-[Benztriazolyl-(2)]-salicylsäure $C_{13}H_9O_3N_3 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) bei der elektrolytischen Reduktion in heißer, schwach alkalischer Lösung an einer Nickelkathode (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 583) oder bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *B.* **40**, 4208). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 296—297° (E., K.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (E., K.). Schwer löslich in siedender Soda-Lösung (E., K.). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich (E., K.).

1-[4-Amino-phenyl]-benztriazol $C_{12}H_{10}N_4 = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(C_6H_4\cdot NH_2)}{}}>N$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-benztriazol mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, BAUR, *B.* **28**, 2977). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5°. — Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid ein bei 200° schmelzendes Acetylderivat.

1-Oxy-benztriazol, Benzazimidol, Benzolazimidol $C_6H_5ON_3$, s. nebenstehende Formel. Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die vom Namen „Benzazimidol" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-phenylhydrazin mit Alkalilauge oder wäßr. Ammoniak (NIETZKI, BRAUNSCHWEIG, *B.* **27**, 3381; ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **311**, 332). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 157° (N., B.; Z., SCH.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol (Z., SCH.). Invertiert Rohrzucker beim Kochen in wäßr. Lösung (Z., SCH.). Bildet leicht lösliche Alkalisalze (N., B.; Z., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 1-Oxy-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3917) (Z., SCH.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 140—150° Benztriazol (Z., SCH.). Zur Einw. von Chlor vgl. Z., SCH. Beim Erhitzen des Bleisalzes mit Äthyljodid im Rohr auf ca. 180° bildet sich das Perjodid des 1.3-Diäthyl-benztriazoliumhydroxyds (S. 38) (N., B.). Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid (N., B.; Z., SCH.). Einw. von Acetylchlorid: Z., SCH. — $Pb(C_6H_4ON_3)_2$. Blättchen (aus Wasser). Verpufft bei 270° (N., B.).

[Formel: Benzolring mit Positionen 4, 5, 6, 7; —N= (3), N (2), —N(OH)— (1)]

1-Benzolsulfonyl-benztriazol $C_{12}H_9O_2N_3S = C_6H_4<\overset{N}{\underset{N(SO_2\cdot C_6H_5)}{}}>N$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N-Benzolsulfonyl-o-phenylendiamin in salzsaurer oder essigsaurer Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 81). — Nadeln. F: 130°.

5(bezw. 6)-Chlor-benztriazol $C_6H_4N_3Cl$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4028). — Krystalle (aus Xylol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Toluol und Xylol. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

I. [Cl·C₆H₃<N=N—NH>] II. [Cl·C₆H₃<(=N)(=N)>NH] III. [Cl·C₆H₃<NH—N=N>] IV. [Cl·C₆H₃<N=N—N(C₆H₅)>]

1-Phenyl-5-chlor-benztriazol $C_{12}H_8N_3Cl$, Formel IV. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 4-Chlor-2-amino-diphenylamin (ULLMANN, *A.* **332**, 95). — Nadeln (aus Eisessig). F: 142°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin. — Liefert bei der Destillation 3-Chlor-carbazol (Bd. XX, S. 437).

1-Phenyl-6-chlor-benztriazol $C_{12}H_8N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-2-amino-diphenylamin mit Natriumnitrit in alkoh. Schwefelsäure (ERNST, *B.* **23**, 3426). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (JACOBSON, STRÜBE, *A.* **303**, 310), 128° (E.). — Liefert beim Kochen 2-Chlor-carbazol (Bd. XX, S. 437) (ULLMANN, *B.* **31**, 1697; *A.* **332**, 97).

[Formel: Cl·C₆H₃<N(C₆H₅)—N=N>]

2-Phenyl-5-chlor-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_8ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-hydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig (W., FERKO, *J. pr.* [2] **37**, 356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142,5° (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 68).

[Formel: Cl·C₆H₃<(=N)(=N(:O))>N·C₆H₅]

2-[2.4-Dibrom-phenyl]-5-chlor-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_6ON_3ClBr_2 = C_6H_3Cl<\overset{N}{\underset{N(:O)}{}}>N\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2-nitro-hydrazobenzol mit Brom in Chloroform (WILLGERODT, ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 68). — Rote Nadeln. F: 143—144°.

2 - [2.5 - Dimethyl - phenyl] - 5 - chlor - benztriazol - 1 - oxyd $C_{14}H_{12}ON_3Cl$ = $C_6H_3Cl{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)}{>}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5′-Chlor-2′-nitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] **71**, 407). — Gelbe Blättchen. F: 119°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

2 - [2.4.5 - Trimethyl - phenyl] - 5 - chlor - benztriazol $C_{15}H_{14}N_3Cl$ = $C_6H_3Cl{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-chlor-benztriazol-1-oxyd mit Kaliumjodid und Eisessig (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] **71**, 397). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

2 - [2.4.5 - Trimethyl - phenyl] - 5 - chlor - benztriazol - 1 - oxyd $C_{15}H_{14}ON_3Cl$ = $C_6H_3Cl{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)}{>}N\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 5′-Chlor-2′-nitro-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] **71**, 396). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 137°.

5(bezw. 6)-Brom-benztriazol $C_6H_4N_3Br$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Kochen von 1-Acetyl-5-brom-benztriazol mit konz. Salzsäure (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* **249**, 361). — Benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). Wird bei 100° benzolfrei. F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in Alkalilauge; wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd gefällt. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure + Salpetersäure 4.6.7-Trichlor-5-brom-benztriazol (S. 43). — $C_6H_4N_3Br + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser oder Alkohol hydrolysiert. — $NaC_6H_3N_3Br$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol ohne Zersetzung. — $AgC_6H_3N_3Br$. Amorph. — $2C_6H_4N_3Br + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbes Krystallpulver.

I. Br·(C₆H₃)<N=N / NH> II. Br·(C₆H₃)<=N / =N>NH III. Br·(C₆H₃)<NH / N=>N

1-Methyl-5(oder 6)-brom-benztriazol $C_7H_6N_3Br$ = $C_6H_3Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)}{>}N$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-5-brom-benztriazoliumjodid im Vakuum (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* **249**, 364). — Nadeln (aus Wasser). F: 79—80°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_7H_6N_3Br + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelb, krystallinisch.

1.3 - Dimethyl - 5 - brom - benztriazoliumhydroxyd $C_8H_{10}ON_3Br$ = $C_6H_3Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-benztriazol oder von 1-Acetyl-5-brom-benztriazol mit Methyljodid in Methanol (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* **249**, 363, 366). — Salze: Z., A. Die Salze besitzen bitteren Geschmack. — Chlorid $C_8H_9BrN_3\cdot Cl$. Nadeln. F: 204° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_8H_9BrN_3\cdot Cl + ICl$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187°. — Bromid $C_8H_9BrN_3\cdot Br$. Nadeln. F: 206° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_8H_9BrN_3\cdot Br + 2Br$. Rote Nadeln. F: 167°. Wird durch warmen Alkohol zersetzt. — Jodid $C_8H_9BrN_3\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_8H_9BrN_3\cdot I + 2I$. Braune, metallglänzende Krystalle. F: 142—143°. — $2C_8H_9BrN_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 229°.

1 - Phenyl - 6 - brom - benztriazol $C_{12}H_8N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Brom-2-amino-diphenylamin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (JACOBSON, GROSSE, *A.* **303**, 322, 325). — Grauviolette Nadeln (aus Ligroin). F: 127°.

Br·(C₆H₃)<N(C₆H₅) / N=>N

1 - [4 - Brom - phenyl] - 6 - brom - benztriazol $C_{12}H_7N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5.4′-Dibrom-2-amino-diphenylamin mit nitrosen Gasen in alkoh. Lösung (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 466). — Braunviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 206°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Br·(C₆H₃)<N(C₆H₄Br) / N=>N

2-Phenyl-5-brom-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_8ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. F: 124° (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392).

Br·(C₆H₃)<=N / =N(O)>N·C₆H₅

1 - Benzyl - 5 (oder 6) - brom - benztriazol $C_{13}H_{10}N_3Br$ = $C_6H_3Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}N$. *B.* Neben 1.3-Dibenzyl-5-brom-benztriazoliumchlorid beim Erhitzen von 5-Brom-benztriazol mit Benzylchlorid in Methanol auf 100°; zur Trennung schüttelt man die äther. Lösung des Rohprodukts mit Wasser, das das Benztriazoliumchlorid auf-

nimmt (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $2C_{13}H_{10}N_3Br + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelb, krystallinisch.

3(oder 1)-Methyl-1(oder 3)-benzyl-5-brom-benztriazoliumhydroxyd $C_{14}H_{14}ON_3Br$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG,

I. Br·C_6H_3<N(CH₃)(OH)/N(CH₂·C₆H₅)>N II. Br·C_6H_3<N(CH₂·C₆H₅)(OH)/N(CH₃)>N

MÜHLHAUSEN, *A*. **515** [1935], 119. — Jodid $C_{14}H_{13}BrN_3 \cdot I$. *B*. Beim Behandeln von 1-Benzyl-5(oder 6)-brom-benztriazol mit Methyljodid (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 369). Nadeln (aus Wasser). F: 153—154° (Z., A.). — Perjodid. Braune, metallglänzende Krystalle. F: 99° (Z., A.).

1.3-Dibenzyl-5-brom-benztriazoliumhydroxyd $C_{20}H_{18}ON_3Br$ = $C_6H_3Br<{N(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \atop N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A*. **515** [1935], 119. — Chlorid. *B*. s. im Artikel 1-Benzyl-5(oder 6)-brom-benztriazol, S. 42. Wurde nicht rein erhalten (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 368). — $2C_{20}H_{17}BrN_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelb, krystallinisch. Schwer löslich (Z., A.).

1-Acetyl-5-brom-benztriazol $C_8H_6ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Behandeln von N^1-Acetyl-4-brom-phenylendiamin-(1.2) (erhältlich durch Reduktion von 4-Brom-2-nitro-acetanilid in alkoh. Lösung mit Eisen und Essigsäure) mit Natriumnitrit und Salzsäure (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 360, 363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Wird durch Salzsäure oder Alkalilauge leicht zu 5-Brom-benztriazol verseift.

Br·C_6H_3<N/N(CO·CH₃)>N

4.6.7(bezw. 4.5.7)-Trichlor-5(bezw. 6)-brom-benztriazol $C_6HN_3Cl_3Br$, Formel III bezw. IV bezw. V. *B*. Beim Kochen von 5-Brom-benztriazol oder von 1-Acetyl-5-brom-

III. (Cl)(Br)(Cl)(Cl)C_6<N/NH>N IV. (Cl)(Br)(Cl)(Cl)C_6<=N/=N>NH V. (Cl)(Br)(Cl)(Cl)C_6<NH/N>N

benztriazol mit Salzsäure + Salpetersäure (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 370, 371). — Benzolhaltige Blättchen (aus Benzol). F: 246—250°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure. Löslich in Alkalicarbonat-Lösung. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $NaC_6N_3Cl_3Br$. Krystallinisch. Löslich in Wasser.

1-Methyl-4.6.7(oder 4.5.7)-trichlor-5(oder 6)-brom-benztriazol $C_7H_3N_3Cl_3Br$ = $C_6Cl_3Br<{N \atop N(CH_3)}>N$. *B*. Bei 6—8stündigem Erhitzen von 4.6.7-Trichlor-5-brom-benztriazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 372). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure.

1.3-Dimethyl-4.6.7-trichlor-5-brom-benztriazoliumhydroxyd $C_8H_7ON_3Cl_3Br$ = $C_6Cl_3Br<{N(CH_3)(OH) \atop N(CH_3)}>N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A*. **515** [1935], 119. — Jodid $C_8H_6Cl_3BrN_3 \cdot I$. *B*. Bei 16—20stündigem Erhitzen von 4.6.7-Trichlor-5-brom-benztriazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ZINCKE, ARZBERGER, *A*. **249**, 372). Nadeln (aus Wasser). F: 185°. Schwer löslich in Wasser. Besitzt bitteren Geschmack.

5(bezw. 6)-Nitro-benztriazol $C_6H_4O_2N_4$, Formel VI bezw. VII bezw. VIII. *B*. Beim Behandeln von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter

VI. O₂N·C_6H_3<N/NH>N VII. O₂N·C_6H_3<=N/=N>NH VIII. O₂N·C_6H_3<NH/N>N

Kühlung (ZINCKE, *A*. **311**, 290; vgl. a. A. W. HOFMANN, *A*. **115**, 251). Beim Diazotieren von 6-Nitro-4-amino-benztriazol und Kochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol (NIETZKI, HAGENBACH, *B*. **30**, 544). — Nadeln (aus Wasser). F: 209° (N., HA.), 211° (Ho.; Z.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (Ho.). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther (Ho.). Löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak (Ho.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure 5-Amino-benz-

triazol (Syst. No. 3955) (N., PRINZ, *B.* **26**, 2956; Z.). Bleibt beim Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge unverändert (Ho.). Gibt beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen olivgrünen Baumwollfarbstoff (AGFA, D. R. P. 121463; *C.* **1901** II, 79; *Frdl.* **6**, 751). — $KC_6H_3O_2N_4$ (bei 100°). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge (Ho.). — $AgC_6H_3O_2N_4$. Amorph. Verpufft beim Erhitzen (Ho.).

1-Methyl-5-nitro-benztriazol $C_7H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von N[1]-Methyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Natriumnitrit in verd. Salpetersäure unter Kühlung (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2852; vgl. a. ZINCKE, HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 98). Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-5-nitro-benztriazoliumjodid (Z., H.; vgl. a. BRADY, REYNOLDS, *Soc.* **1930**, 2668). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 161° (Z., H.), 163° (unkorr.) (P., K.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser (P., K.). Wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser unverändert ausgefällt (P., K.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1-Methyl-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955) (P., K.). Verbindet sich mit Methyljodid wieder zu 1.3-Dimethyl-5-nitro-benztriazoliumjodid (Z., H.; vgl. a. B., R.).

$O_2N\cdot C_6H_3$ [—N=N—N(CH_3)—] (Formel)

1.3-Dimethyl-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd $C_8H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_3{<}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}{>}N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — Jodid. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-benztriazol mit Methyljodid auf 100° (ZINCKE, HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 98; vgl. Z., *A.* **313**, 264; vgl. a. BRADY, REYNOLDS, *Soc.* **1930**, 2668, 2672). Aus 1-Methyl-5-nitro-benztriazol und Methyljodid (Z., H.; vgl. a. B., R.). Gelbe Nadeln. F: 170° (Zers.) (Z., H.). Gibt beim Erhitzen 1-Methyl-5-nitro-benztriazol (Z., H.; vgl. a. B., R.).

1-Phenyl-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Alkalinitrit auf 4-Nitro-2-amino-diphenylamin in saurer Lösung (NIETZKI, ALMENRÄDER, *B.* **28**, 2971; Höchster Farbw., D.R.P. 85388; *Frdl.* **4**, 77, 78; ZINCKE, *A.* **313**, 263; DELÉTRA, ULLMANN, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **17**, 88; *C.* **1904** I, 1570; U., *A.* **332**, 99). — Eisessighaltige Nadeln (aus Eisessig + Salpetersäure), die an der Luft verwittern (Z.). F: 167° (H. F., D.R.P. 85388; Z., HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 96 Anm.; Z.), 168° (D., U.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig (Z.; vgl. a. H. F., D.R.P. 85388). Löst sich in konz. Schwefelsäure und wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert ausgefällt (H. F., D.R.P. 85388). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure 1-Phenyl-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955) (N., A.; D., U.; U.; Z.). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 1-[4-Nitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol (H. F., D.R.P. 85388; vgl. H. F., D.R.P. 87337; *Frdl.* **4**, 79).

1-[4-Nitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 87337; *Frdl.* **4**, 79. — *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-nitro-benztriazol mit Salpeterschwefelsäure (H. F., D.R.P. 85388; *Frdl.* **4**, 77, 78). — Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 190°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen in saurer Lösung bei 100° 1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955).

2-Phenyl-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Phenylhydrazin und Natriumdicarbonat in Alkohol (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **46**, 130; vgl. a. W., HERMANN, *J. pr.* [2] **40**, 254). Aus 4-Brom-1.3-dinitro-benzol beim Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **25**, 899). Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 120° (W., H., *J. pr.* [2] **40**, 253). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (W., H., *J. pr.* [2] **40**, 253; W., *J. pr.* [2] **46**, 131; **55**, 390). Sublimiert in fast farblosen Nadeln (W., H., *J. pr.* [2] **40**, 253). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (W., H., *J. pr.* [2] **40**, 255). — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung 2-Phenyl-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955) (K., M.; W., *J. pr.* [2] **46**, 131; ZINCKE, *A.* **370**, 302). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol (W., H., *J. pr.* [2] **42**, 130). Beim Kochen mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure bildet sich 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol (S. 50) (W., *B.* **25**, 2661, 2663).

2-[3-Chlor-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3{<}^{N}_{N}{>}N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Beim Erhitzen von 3′-Chlor-

2.4-dinitro-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 150° (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 459). — Nadeln (aus Eisessig). F: 159° (W.; M.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol (W., M.).

2-[4-Chlor-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3<^N_N>N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Beim Erhitzen von 4'-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 115—120° (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 491). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 126—127° (W., B.).

2-[4-Brom-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_4Br = O_2N\cdot C_6H_3<^N_N>N\cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Beim Erhitzen von 4'-Brom-2.4-dinitro-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 150° (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 73). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 222° (W., E.). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln (W., E.).

Verbindung $C_{12}H_7O_3N_4Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 394. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Brom-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Chromessigsäure (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 77). — F: 202° (W., E.).

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_6O_6N_6 = O_2N\cdot C_6H_3<^N_N>N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-5-nitro-benztriazol mit rauchender Salpetersäure (W., HERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 130). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 238° (W., H.).

2-Phenyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{12}H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-hydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig (WILLGERODT, HERMANN, *J. pr.* [2] **40**, 254) oder beim Zusatz von etwas Alkalilauge zur alkoh. Lösung (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3267, 3275). — Gelbe Nadeln. F: 175° (WI., H., *J. pr.* [2] **40**, 254; WI., *J. pr.* [2] **55**, 392). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (WI., H., *J. pr.* [2] **40**, 255). — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure eine bei 183° schmelzende Base (WI., *J. pr.* [2] **46**, 136). Gibt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd (WI., H., *J. pr.* [2] **42**, 129). Beim Kochen mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure bildet sich 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd (S. 51) (WI., *B.* **25**, 2664).

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3$ mit $=N(:O)$ und $=N$ an $N\cdot C_6H_5$]

2-[3-Chlor-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{12}H_7O_3N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3<^{N(:O)}_N>N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Beim Kochen von 3'-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol mit Eisessig (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 458). — Gelbe Nadeln. F: 202° (W., M.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (W., M.).

Verbindung $C_{12}H_7O_4N_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 395. — *B.* Beim Kochen von 2-[3-Chlor-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd mit Chromessigsäure (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 460). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 166—167° (W., M.).

2-[4-Chlor-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{12}H_7O_3N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3<^{N(:O)}_N>N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Beim Kochen von 4'-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol mit Eisessig (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 490). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218° (W., B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol (W., B.).

2-[4-Brom-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{12}H_7O_3N_4Br = O_2N\cdot C_6H_3<^{N(:O)}_N>N\cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 72). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 242° (W., E.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol und kaltem Eisessig, fast unlöslich in Äther (W., E.).

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{12}H_6O_7N_6 = O_2N\cdot C_6H_3<^{N(:O)}_N>N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd mit rauchender Salpetersäure (W., HERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 129). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 224° (unkorr.) (W., H.). Schwer löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und Äther, leichter in Chloroform, Benzol und Eisessig (W., H.).

1-Methyl-1-[2.4-dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd, 1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol-hydroxymethylat-(1) $C_{13}H_{10}O_7N_6$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.2'.4'-Trinitro-2-amino-N-methyl-diphenylamin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (NIETZKI, RAILLARD, *B.* 31, 1462). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} —N \\ —N(CH_3)[C_6H_3(NO_2)_2](OH) \end{matrix} \gg N$

1-o-Tolyl-5-nitro-benztriazol $C_{13}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 4'-Nitro-2'-amino-2-methyl-diphenylamin in saurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 85388; *Frdl.* 4, 77). — Gelbbraune Schuppen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 115°. Löst sich in konz. Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} —N \\ —N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix} \gg N$

1-[4(?)-Nitro-2-methyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{13}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Salpeterschwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 85388; *Frdl.* 4, 77). — Krystalle (aus Eisessig). F: 201°. Sehr schwer löslich.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} —N \\ —N[C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2] \end{matrix} \gg N$

2-o-Tolyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{13}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. F: 152° (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 55, 394).

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N(:O) \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2-p-Tolyl-5-nitro-benztriazol $C_{13}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von p-Tolylhydrazin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumdicarbonat in Alkohol (WILLGERODT, DAUNER, *J. pr.* [2] 60, 72; W., KLEIN, *J. pr.* [2] 60, 97). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (W., *J. pr.* [2] 55, 391). — Gibt beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung 2-p-Tolyl-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955) (W., D.; W., K.).

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2-p-Tolyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{13}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] 55, 393. — *B.* Beim Kochen von (nicht rein erhaltenem) 2'.4'-Dinitro-4-methyl-hydrazobenzol mit Eisessig (O. MAYER, Dissertation [Freiburg i. B. 1889], S. 35). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 181° (M.; W.). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (M.).

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N(:O) \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2-[4-Äthyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{14}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Äthyl-phenylhydrazin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol (WILLGERODT, HARTER, *J. pr.* [2] 71, 415). — Hellrote Blättchen (aus Alkohol). F: 125°.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{14}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'-Dinitro-2.4-dimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig und Kaliumjodid (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] 60, 110). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (W., *J. pr.* [2] 55, 391; W., K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig (W., K.).

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'-Dinitro-2.4-dimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] 60, 109). — Gelbe Blätter (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Eisessig.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N(:O) \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{14}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd mit Eisessig und Kaliumjodid (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 404). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'-Dinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 404). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 167°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

$O_2N\cdot C_6H_3 \begin{matrix} =N(:O) \\ =N \end{matrix} > N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd mit Eisessig und Kaliumjodid (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] **71**, 392). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136,5°. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{=N \atop =N}{>}N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{15}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2′.4′-Dinitro-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] **71**, 391). — Bräunlichgelbe Blätter. F: 185°. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{=N(:O) \atop =N}{>}N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$

1-α-Naphthyl-5-nitro-benztriazol $C_{16}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von N^1-α-Naphthyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Äthylnitrit in Alkohol + Salzsäure (HEIM, *B.* **21**, 2303). — Braune Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, löslich in Benzol und heißem Eisessig, leicht löslich in Aceton und Chloroform. Wird aus der grünen Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser wieder ausgefällt.

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{N \atop N(C_{10}H_7)}{>}N$

2-α-Naphthyl-5-nitro-benztriazol $C_{16}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 391. — *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N′-α-naphthyl-hydrazin mit Alkohol im Rohr auf 120° (W., SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 188). — Gelb, amorph. F: 162° (W., SCH.).

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{=N \atop =N}{>}N \cdot C_{10}H_7$

2-α-Naphthyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{16}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 394. — *B.* Beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N′-α-naphthyl-hydrazin mit Eisessig (W., SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 186). — Grüne Nadeln (aus Eisessig). F: 201° (W., SCH.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol (W., SCH.).

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{=N(:O) \atop =N}{>}N \cdot C_{10}H_7$

1-β-Naphthyl-5-nitro-benztriazol $C_{16}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N^1-β-Naphthyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) beim Behandeln mit Äthylnitrit in Alkohol + Salzsäure oder mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (HEIM, *B.* **21**, 592, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203° bis 204°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Wird aus den Lösungen in konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid durch Wasser unverändert gefällt.

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{N \atop N(C_{10}H_7)}{>}N$

2-β-Naphthyl-5-nitro-benztriazol $C_{16}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N′-β-naphthyl-hydrazin mit Alkohol im Rohr auf 120° (W., SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 187, 188). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 178° (W., SCH.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol (W., SCH.).

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{=N \atop =N}{>}N \cdot C_{10}H_7$

2-β-Naphthyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd $C_{16}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 394. — *B.* Beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N′-β-naphthyl-hydrazin mit Eisessig (W., SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 187). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 225° (W., SCH.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol (W., SCH.).

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{=N(:O) \atop =N}{>}N \cdot C_{10}H_7$

1-Acetyl-5 (oder 6)-nitro-benztriazol $C_8H_6O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_3{<}{N \atop N(CO \cdot CH_3)}{>}N$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-benztriazol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **311**, 291). — Blaßgelbe Prismen (aus Toluol). F: 146°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol.

1-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-5-nitro-benztriazol, 5-[5-Nitro-benztriazolyl-(1)]-salicylsäure $C_{13}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Nitro-4-oxy-2′-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Isoamylnitrit in Alkohol + Salzsäure oder mit Natriumnitrit und Salzsäure (DIERBACH, *A.* **273**, 126). — Nadeln (aus Alkohol). F: 269° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform.

$O_2N \cdot C_6H_3{<}{N \atop N[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]}{>}N$

1-Methyl-1-[4-nitro-2-amino-phenyl]-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd, 1-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-5-nitro-benztriazol-hydroxymethylat-(1) $C_{13}H_{12}O_5N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-1-[2.4-dinitro-phenyl]-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd mit Ammoniumsulfid (NIETZKI, RAILLARD, *B.* 31, 1463). — Orangerote Blättchen. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung Anhydro-[1-methyl-1-(4-nitro-2-diazo-phenyl)-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd] (s. u.).

$O_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(CH_3)[C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2](OH)}>N$

1-[4-Amino-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-[4-Acetamino-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit 20%iger Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 87337; *Frdl.* 4, 79). — Braunrote Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 212—213°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in siedender konzentrierter Salzsäure 1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955).

$O_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_4\cdot NH_2)}>N$

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-nitro-benztriazol $C_{14}H_{11}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Alkalinitrit auf 4-Nitro-2-amino-4'-acetamino-diphenylamin in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 87337; *Frdl.* 4, 79). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 250°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür in siedender konzentrierter Salzsäure 1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol.

$O_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)}>N$

Anhydro-[1-methyl-1-(4-nitro-2-diazo-phenyl)-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd] $C_{13}H_9O_5N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-N-methyl-diphenylamin oder aus 1-Methyl-1-[4-nitro-2-amino-phenyl]-5-nitro-benztriazoliumhydroxyd beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (NIETZKI, RAILLARD, *B.* 31, 1463). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Säuren und Alkalilauge. — Reagiert nicht mit alkal. Naphthol-Lösung.

1-[Chinolyl-(5)]-5-nitro-benztriazol $C_{15}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (MEIGEN, *J. pr.* [2] 77, 487). — Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 227°.

1-[Chinolyl-(6)]-5-nitro-benztriazol $C_{15}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (MEIGEN, *J. pr.* [2] 77, 483). — Nadeln (aus Xylol). F: 274°.

1-[Chinolyl-(7)]-5-nitro-benztriazol $C_{15}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (MEIGEN, *J. pr.* [2] 77, 481). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 290°. Löslich in Eisessig.

1-[Chinolyl-(8)]-5-nitro-benztriazol $C_{15}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorhergehenden Verbindungen (MEIGEN, *J. pr.* [2] 77, 478). — Blaßgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 274°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Salze mit starken Säuren werden durch Wasser hydrolysiert.

1-Oxy-6-nitro-benztriazol, 6-Nitro-benzazimidol $C_6H_4O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht beim Kochen von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol; man zerlegt es mit verd. Salzsäure oder Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 76, 374, 383, 384, 385). Das Piperidinsalz erhält man beim Kochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (SPIEGEL, *B.* 41, 886). — Gelbe Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol) oder Blättchen (aus Nitrobenzol). Verpufft bei 190—192° (C.); F: 206° (explosionsartige Zersetzung) (SP.; BRADY, DAY, *Soc.* 123 [1923], 2266). Löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und warmem Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (C.). Löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung (C.). Wird aus der Lösung in konz. Salpetersäure durch Wasser wieder ausgefällt (C.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 1-Oxy-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3917) (C.). Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bildet sich 1-Oxy-6-amino-benztriazol (Syst. No. 3955) (C.). — Hydrazinsalz $N_2H_4+C_6H_4O_3N_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.)

$O_2N\cdot C_6H_3<^{N(OH)}_{N}>N$

(C.). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in verd. Alkohol und Wasser (C.). Die konzentrierte wäßrige Lösung ist dunkelrot, die verdünnte wäßrige Lösung gelbrot (C.). — $NaC_6H_3O_3N_4$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig, ohne zu schmelzen (C.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (C.). — $KC_6H_3O_3N_4$. Orangegelbe Prismen (aus Alkohol), die sich beim Aufbewahren im Exsiccator rot färben (C.). Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig, ohne zu schmelzen (C.). Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (C.). — Über weitere Metallsalze vgl. C. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_6H_4O_3N_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (C.). Fast unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser (C.). — Piperidinsalz. Rote Nadeln (aus Benzol). Sehr schwer löslich in siedendem Benzol (SP.).

1-Methoxy-6-nitro-benztriazol, 6-Nitro-benzazimidol-methyläther $C_7H_6O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<{N(O\cdot CH_3)\atop N}>N$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des 1-Oxy-6-nitro-benztriazols mit Methyljodid in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 376, 390). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Benzol.

1-Äthoxy-6-nitro-benztriazol, 6-Nitro-benzazimidol-äthyläther $C_8H_8O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<{N(O\cdot C_2H_5)\atop N}>N$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 376, 390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und absol. Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure 1-Oxy-6-amino-benztriazol.

1-Benzyloxy-6-nitro-benztriazol, 6-Nitro-benzazimidol-benzyläther $C_{13}H_{10}O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<{N(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\atop N}>N$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des 1-Oxy-6-nitro-benztriazols mit Benzylchlorid in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 376, 391). — Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-Benzoyloxy-6-nitro-benztriazol, O-Benzoyl-6-nitro-benzazimidol $C_{13}H_8O_4N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<{N(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\atop N}>N$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Oxy-6-nitro-benztriazols mit Benzoylchlorid in absol. Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 376, 392). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in alkoh. Lösung unter Bildung von Benzoesäureäthylester und 1-Oxy-6-nitro-benztriazol.

2-Phenyl-6-chlor-4-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung (WALTER, Dissertation [Freiburg i. B. 1889], S. 11). — Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 199—200° (WA.; WI.). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Eisessig, löslich in siedendem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (WA.).

[Formel: O₂N am Benzolring, Cl, Ring mit =N, =N >N·C₆H₅]

2-Phenyl-6-chlor-5-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (ZINCKE, *A.* **370**, 302). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 196°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-6-chlor-5-amino-benztriazol (Syst. No. 3955).

2-Phenyl-4.7-dichlor-5-nitro-benztriazol (?) $C_{12}H_6O_2N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 391. — *B.* Beim Kochen von 2.4.5-Trichlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266 als 1.2.4-Trichlor-x.x-dinitro-benzol aufgeführt) mit Phenylhydrazin in Alkohol (WALTER, Dissertation [Freiburg i. B. 1889], S. 28). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 164—165° (WA.; WI.). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig (WA.).

2-Phenyl-6-brom-4-nitro-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 391. — *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 2.5-Dibrom-1.3-dinitrobenzol in Alkohol (WALTER, Dissertation [Freiburg i. B. 1889], S. 21). —

Gelbe Blättchen. F: 210—211° (WA.; WI.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, löslich in heißem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol (WA.).

4.6 (bezw. 5.7)-Dinitro-benztriazol $C_6H_3O_4N_5$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-phenylendiamin-(1.2) mit Natriumnitrit in saurer Lösung (NIETZKI,

I. O_2N, O_2N — N, NH, N II. O_2N, O_2N — =N, =N, NH III. O_2N, O_2N — NH, N, N

HAGENBACH, *B.* **30**, 543). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. — Ammoniumsalz. Nadeln.

2-Phenyl-4.6-dinitro-benztriazol $C_{12}H_7O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol beim Kochen mit Alkohol (W., *J. pr.* [2] **40**, 266) oder mit Eisessig und Kaliumjodid (W., *B.* **24**, 595). Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-azobenzol mit Eisessig und Kaliumjodid (W., *B.* **24**, 595). — Gelb. F: 219—220° (W., *J. pr.* [2] **40**, 266). — Gibt beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure 2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol (s. u.) (W., *B.* **25**, 2661, 2663).

O_2N, O_2N — =N, =N, $N\cdot C_6H_5$

2-[3-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{12}H_6O_4N_5Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2<^{N}_{N}>N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Beim Erhitzen von 3′-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 120° (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 454). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 184° (unkorr.) (W., M.). Löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol (W., M.).

2-[4-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{12}H_6O_4N_5Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2<^{N}_{N}>N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 488). — Nadeln. F: ca. 200° (W., B.).

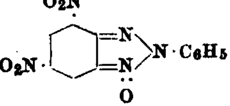
2-[4-Brom-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{12}H_6O_4N_5Br$ = $(O_2N)_2C_6H_2<^{N}_{N}>N\cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 390. — *B.* Beim Erhitzen von 4′-Brom-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 130° bis 140° (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 71). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 241° (W., E.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, schwer in Alkohol und heißem Äther (W., E.).

Verbindung $C_{12}H_6O_5N_5Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 395. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Brom-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol mit Chromessigsäure (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 76). — Krystalle (aus Eisessig). F: 219° (W., E.).

Verbindung $C_{12}H_6O_3N_5Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 395. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Brom-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol mit Eisessig und Kaliumjodid (W., *B.* **24**, 1320). In analoger Weise aus 2-[4-Brom-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd, aus 4′-Brom-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol oder aus 4′-Brom-2.4.6-trinitro-azobenzol (W., *B.* **24**, 1320). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 215° (W., *B.* **24**, 1320). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Äther (W., *B.* **24**, 1320).

2-[2.4-Dinitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{12}H_5O_8N_7$ = $(O_2N)_2C_6H_2<^{N}_{N}>N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-benztriazol, 2-Phenyl-5-nitro-benztriazol oder von 2-Phenyl-4.6-dinitro-benztriazol mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, *B.* **25**, 2661, 2663; *J. pr.* [2] **55**, 382). — Hellgelbe Platten oder Prismen (aus Eisessig), die bei 195—196° schmelzen (W., *B.* **25**, 2663). Krystallisiert aus Benzol in blaßgelben Nadeln mit $2C_6H_6$, aus Toluol in blaßgelben Prismen mit $2C_7H_8$ (W., *B.* **25**, 2663). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (W., *B.* **25**, 2663).

2-Phenyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_7O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FREUND, *B.* **22**, 1664; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig (W., FERKO, *J. pr.* [2] **37**, 347; FREUND) oder mit Formaldehyd und Alkohol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2]



65, 107). — Goldgelbe Blättchen. F: 249° (RA., RÜ.), 249—250° (W., *J. pr.* [2] **40**, 266; **55**, 390).

2 - [2 - Chlor - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_6O_5N_5Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Beim Kochen von 2'-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol mit Eisessig (W., *B.* **24**, 1662). — Gelbrote Säulen (aus Eisessig). F: 244—245° (W., *B.* **24**, 1662). Fast unlöslich in Benzol (W., *B.* **24**. 1662).

2 - [3 - Chlor - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_6O_5N_5Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 453). — Goldgelbe Prismen oder Blättchen. F: 204—205° (W., M.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol (W., M.).

2 - [4 - Chlor - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_6O_5N_5Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_4Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 486). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 242—243° (W., B.). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (W., B.).

Verbindung $C_{12}H_6O_6N_5Cl$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 395. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Chromessigsäure (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 487). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 223—224° (W., B.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol (W., B.).

2 - [4 - Brom - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_6O_5N_5Br$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Beim Kochen von 4'-Brom-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol mit Eisessig (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 70). Aus 2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform oder mit Eisessig-Bromwasserstoff (W., *B.* **24**, 595). Beim Behandeln von 2.4.6-Trinitro-azobenzol mit Eisessig-Bromwasserstoff (W., *B.* **24**, 595). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 269° (W., *B.* **24**, 595; W., E.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Eisessig und heißem Benzol, schwer in Alkohol und Äther (W., E.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Kaliumjodid die Verbindung $C_{12}H_6O_3N_5Br$ (F: 215°) (S. 50) (W., *B.* **24**, 1320).

Verbindung $C_{12}H_6O_6N_5Br$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 395. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Brom-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Chromessigsäure (W., ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 76). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 257° (W., E.).

2 - [4 - Chlor - 3 - nitro - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_5O_7N_6Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Salpeterschwefelsäure (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 488). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 180—181° (Zers.) (W., B.). — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol 2-[3-Nitro-4-phenylhydrazino-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd (S. 54) (W., B.).

2 - [3 - Chlor - 4 - nitro - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_5O_7N_6Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Beim Aufkochen von 2-[3-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Salpeterschwefelsäure (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 454). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 194° (W., M.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol (W., M.).

2 - [2.4 - Dinitro - phenyl] - 4.6 - dinitro - benztriazol - 1 - oxyd $C_{12}H_5O_9N_7$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-5-nitro-benztriazol-3-oxyd oder von 2-Phenyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, *B.* **25**, 2662, 2664; *J. pr.* [2] **55**, 382). — Gelbe Prismen (aus Eisessig); zersetzt sich bei 192° (W., *B.* **25**, 2664). Krystallisiert aus Benzol bezw. Toluol mit $2C_6H_6$ bezw. $2C_7H_8$ (W., *B.* **25**, 2664). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (W., *B.* **25**, 2664).

2-[4-Chlor-3.x-dinitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_4O_9N_7Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_2 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)} > N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 393. — *B.* Bei längerem Kochen von 2-[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-

1-oxyd mit Salpeterschwefelsäure (W., Böhm, *J. pr.* [2] **43**, 489). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 160—161° (W., B.).

2-o-Tolyl-4.6-dinitro-benztriazol $C_{13}H_9O_4N_5$, Formel I. F: 194° (Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 391).

2-o-Tolyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{13}H_9O_5N_5$, Formel II. F: 194° (Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 394).

I. O_2N-Benzolring(O_2N)-N=N>N·C_6H_4·CH_3 II. O_2N-Benzolring(O_2N)-N(→O)=N>N·C_6H_4·CH_3

2-p-Tolyl-4.6-dinitro-benztriazol $C_{13}H_9O_4N_5$, Formel I. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] 55, 391. — *B.* Beim Kochen von (durch Umsetzung von p-Tolylhydrazin mit Pikrylchlorid in kaltem Alkohol erhältlichem) 2'.4'.6'-Trinitro-4-methyl-hydrazobenzol (F: 168,5°) mit Alkohol (O. Mayer, Dissertation [Freiburg i. B. 1889], S. 24). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 185° (M.; W.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in siedendem Alkohol (M.).

2-p-Tolyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{13}H_9O_5N_5$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 394. — *B.* Beim Kochen von 2'.4'.6'-Trinitro-4-methyl-hydrazobenzol mit Eisessig (O. Mayer, Dissertation [Freiburg i. B. 1889], S. 21). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 222° (M.; W.). Löslich in Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Alkohol (M.).

2-[4-Äthyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{14}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2'.4'.6'-Trinitro-4-äthyl-hydrazobenzol mit Alkohol oder mit Eisessig und Kaliumjodid (Willgerodt, Harter, *J. pr.* [2] **71**, 413). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 140°.

O_2N-Benzolring(O_2N)-N=N>N·C_6H_4·C_2H_5

2-[4-Äthyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{14}H_{11}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'.6'-Trinitro-4-äthyl-hydrazobenzol mit Eisessig (Willgerodt, Harter, *J. pr.* [2] **71**, 413). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 200°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

O_2N-Benzolring(O_2N)-N(→O)=N>N·C_6H_4·C_2H_5

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{14}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethyl-hydrazobenzol beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 140—150° oder beim Kochen mit Eisessig und Kaliumjodid (Willgerodt, Klein, *J. pr.* [2] **60**, 105). Beim Kochen von 2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethyl-azobenzol mit Eisessig und Kaliumjodid (W., K.). Aus 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 150° oder Kochen mit Eisessig und Kaliumjodid (W., K.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (W., *J. pr.* [2] **55**, 391; W., K.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln in der Wärme (W., K.).

O_2N-Benzolring(O_2N)-N=N>N·$C_6H_3(CH_3)_2$

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{14}H_{11}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (Willgerodt, Klein, *J. pr.* [2] **60**, 105). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 192° (W., *J. pr.* [2] **55**, 394; W., K.). Unlöslich in Wasser, löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln (W., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 150° oder Kochen mit Eisessig und Kaliumjodid 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol; bei längerem Kochen mit Eisessig und Kaliumjodid bildet sich die Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_5$ (s. u.) (W., K.).

O_2N-Benzolring(O_2N)-N(→O)=N>N·$C_6H_3(CH_3)_2$

Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Eisessig und Kaliumjodid (Willgerodt, Klein, *J. pr.* [2] **60**, 107). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (W., *J. pr.* [2] **55**, 394; W., K.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (W., K.).

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{14}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2'.4'.6'-Trinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol mit Alkohol im Rohr auf 120° (Willgerodt, Lindenberg, *J. pr.* [2] **71**, 402). Beim Kochen von 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Eisessig und Kalium-

O_2N-Benzolring(O_2N)-N=N>N·$C_6H_3(CH_3)_2$

jodid (W., L.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{14}H_{11}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'.6'-Trinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (Willgerodt, Lindenberg, *J. pr.* [2] **71**, 401). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 235°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Eisessig und Kaliumjodid im Rohr auf 130° (Willgerodt, Lindenberg, *J. pr.* [2] **71**, 402). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser.

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol $C_{15}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Eisessig und Kaliumjodid (Willgerodt, Herzog, *J. pr.* [2] **71**, 389). — Gelbes Pulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 151°. Schwer löslich in verdünnter siedender Natronlauge mit orangegelber Farbe.

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{15}H_{13}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'.4'.6'-Trinitro-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol mit Eisessig (Willgerodt, Herzog, *J. pr.* [2] **71**, 388). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 222°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol. Schwer löslich in verd. Alkalilauge.

2-[3 (oder 6)-Nitro-2.4.5-trimethyl-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{15}H_{12}O_7N_6 = (O_2N)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)}>N\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot NO_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (Willgerodt, Herzog, *J. pr.* [2] **71**, 389). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 237°. Sehr schwer löslich in verd. Alkalilauge.

2-α-Naphthyl-4.6-dinitro-benztriazol $C_{16}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Beim Erhitzen von N-Pikryl-N'-α-naphthyl-hydrazin mit Alkohol im Rohr auf 120° (W., Schulz, *J. pr.* [2] **43**, 183). — Gelbbraune Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 210° (W., Sch.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol (W., Sch.).

2-α-Naphthyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{16}H_9O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 394. — *B.* Beim Kochen von N-Pikryl-N'-α-naphthyl-hydrazin mit Eisessig (W., Schulz, *J. pr.* [2] **43**, 182). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 232° (W., Sch.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig (W., Sch.).

2-β-Naphthyl-4.6-dinitro-benztriazol $C_{16}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 392. — *B.* Bei längerem Kochen von N-Pikryl-N'-β-naphthyl-hydrazin mit Alkohol (W., Schulz, *J. pr.* [2] **43**, 183). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 231° (Zers.) (W., Sch.). Fast unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Benzol (W., Sch.).

2-β-Naphthyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{16}H_9O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 394. — *B.* Beim Kochen von N-Pikryl-N'-β-naphthyl-hydrazin mit Eisessig (W., Schulz, *J. pr.* [2] **43**, 182, 183). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 245° (W., Sch.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, Äther und Benzol (W., Sch.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau und wird auf Wasserzusatz grünlichgelb (W., Sch.).

2-[4-Sulfo-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{12}H_7O_8N_5S = (O_2N)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(:O)}>N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit rauchender Schwefelsäure auf 220—230° (Willgerodt, Ferko, *J. pr.* [2] **37**, 350). — $Ba(C_{12}H_6O_8N_5S)_2$. Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig).

2-[4-Nitro-3-phenylhydrazino-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{18}H_{12}O_7N_8$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 396. — *B.* Beim Kochen von 2-[3-Chlor-4-nitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Phenylhydrazin in Alkohol (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 460). — Rotes Pulver. Zersetzt sich bei 130° (W., M.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig (W., M.). — Liefert beim Aufkochen mit Alkohol 2′-Phenyl-4.6-dinitro-[dibenztriazolyl-(2.5′)]-1.1′-dioxyd (S. 55), beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 160° 2′-Phenyl-4.6-dinitro-[dibenztriazolyl-(2.5′)]-1′(oder 1)-oxyd (s. u.) (W., M.; vgl. W.).

2-[4-Nitro-3-(3-chlor-phenylhydrazino)-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{18}H_{11}O_7N_8Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 396. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (W., MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 462). — Hellbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 169—170° (W., M.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Eisessig und Benzol (W., M.).

2-[3-Nitro-4-phenylhydrazino-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{18}H_{12}O_7N_8$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 396. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Phenylhydrazin in Alkohol (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 492). — Dunkelbraune, mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 115—116° (W., B.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol (W., B.).

2-[3-Nitro-4-(4-chlor-phenylhydrazino)-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{18}H_{11}O_7N_8Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 396. — *B.* Aus 2-[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd und 4-Chlor-phenylhydrazin in Alkohol (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 493). — Dunkelrot. Zersetzt sich bei 110—112° (W., B.).

2-[3-Nitro-4-(4-chlor-benzolazo)-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{18}H_9O_7N_8Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 397. — *B.* Bei kurzem Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Chromessigsäure (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 494). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 217—218° (W., B.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., B.).

2-[3-Nitro-4-(4-chlor-3-nitro-benzolazo)-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd $C_{18}H_8O_9N_9Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 397. — *B.* Beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Salpeterschwefelsäure (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 495). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 189—190° (W., B.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig (W., B.).

Oxyd des 2.3′-Dinitro-4′-[4-chlor-phenylhydrazino]-4-[4.6-dinitro-benztriazolyl-(2)]-azobenzols $C_{24}H_{14}O_9N_{11}Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 398. — *B.* Beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit 4-Chlor-phenylhydrazin in Alkohol (W., BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 495). — Dunkelrot. Zersetzt sich bei 120—122° (W., B.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig (W., B.).

2′-Phenyl-4.6-dinitro-[dibenztriazolyl-(2.5′)]-1′(oder 1)-oxyd $C_{18}H_{10}O_5N_8$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. WILLGERODT, *J. pr.* [2] **55**, 397. — *B.* Beim Erhitzen von

I. ... II.

2-[4-Nitro-3-phenylhydrazino-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Alkohol im Rohr auf 160° (W., Mühe, *J. pr.* [2] **44**, 461). — Hellbraun, amorph. F: 175—176° (Zers.) (W., M.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Eisessig (W., M.).

2′ - [4 - Chlor - phenyl] - 4.6 - dinitro - [dibenztriazolyl - (2.5′)] - 3′(oder 1) - oxyd $C_{18}H_9O_5N_8Cl$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 397. —

B. Bei wiederholtem Erhitzen von 2-[3-Nitro-4-(4-chlor-phenylhydrazino)-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Alkohol im Rohr auf 120° (W., Böhm, *J. pr.* [2] **43**, 494). — Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 146—147° (W., B.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Aceton und Benzol (W., B.).

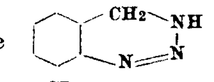
2′-Phenyl-4.6-dinitro-[dibenztriazolyl-(2.5′)]-1.1′-dioxyd $C_{18}H_{10}O_6N_8$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 397. — *B.* Beim Aufkochen von 2-[4-Nitro-3-phenylhydrazino-phenyl]-4.6-dinitro-benztriazol-1-oxyd mit Alkohol (W., Mühe, *J. pr.* [2] **44**, 461). — Gelbbraun, amorph. Zersetzt sich bei 158° (W., M.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig (W., M.).

2′-[3-Chlor-phenyl]-4.6-dinitro-[dibenztriazolyl-(2.5′)]-1.1′-dioxyd $C_{18}H_9O_6N_8Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willgerodt, *J. pr.* [2] **55**, 398. — *B.* Bei längerem Kochen von 4.2′.4′.6′-Tetranitro-3-[3-chlor-phenylhydrazino]-azobenzol mit Alkohol (W., Mühe, *J. pr.* [2] **44**, 464). — Grünlichgelb. Zersetzt sich bei 225—226° (W., M.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol (W., M.).

2. ***p*-Aziminobenzol** $C_6H_5N_3$, s. nebenstehende Formel. p-Aziminobenzol ist als Muttersubstanz der Anhydro-p-amino-diazo-Verbindungen in Betracht gezogen worden. Diese Verbindungen sind bei Amino-diazo-Verbindungen, Bd. XVI, S. 601 ff. abgehandelt.

2. Stammkerne $C_7H_7N_3$.

1. ***3.4-Dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_7H_7N_3$, s. nebenstehende Formel.



3-Methyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_8H_9N_3 = C_6H_4\langle{CH_2\cdot N\cdot CH_3 \atop N{=}N}$. *B.* Aus salzsaurem [2-Amino-benzyl]-methylamin (Bd. XIII, S. 166) durch Einw. von Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei 0° (Busch, *J. pr.* [2] **51**, 132). — Hellgelbe Blätter (aus Ligroin). F: 72—73°. Schwer löslich in Ligroin und Wasser, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — $C_8H_9N_3 + HCl$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 146—147° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Verpufft bei 163°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Verpufft bei 172°.

3-Äthyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_9H_{11}N_3 = C_6H_4\langle{CH_2\cdot N\cdot C_2H_5 \atop N{=}N}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Busch, *J. pr.* [2] **51**, 138). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_9H_{11}N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 141°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{11}N_3 + HBr$. Nadeln. F: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_9H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 150°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_9H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: ca. 70° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3-Phenyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_5}_{N{=\!=}N}$. *B.* Aus [2-Amino-benzyl]-anilin-hydrochlorid bei Einw. von Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei 0° (BUSCH, *B.* **25**, 449). Aus α-[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazin durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (B.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Schwache Base. — $2C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmilzt unter Verpuffen bei 130°. — Pikrat $C_{13}H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln. Schmilzt unter Verpuffen bei 111°.

3-[3-Chlor-phenyl]-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_{10}N_3Cl = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Cl}_{N{=\!=}N}$. *B.* Aus salzsaurem N-[2-Amino-benzyl]-3-chlor-anilin bei Einw. von überschüssigem Isoamylnitrit in alkoh. Lösung (BUSCH, FRANCIS, *J. pr.* [2] **52**, 379). — Gelbe Nadeln. F: 146—147° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

3-[4-Chlor-phenyl]-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_{10}N_3Cl = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Cl}_{N{=\!=}N}$. *B.* In geringer Menge aus N-[2-Amino-benzyl]-4-chlor-anilin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BUSCH, VOLKENING, *J. pr.* [2] **52**, 385). Man erwärmt eine alkoh. Lösung von N-[2-Benzalamino-benzyl]-4-chlor-anilin-hydrochlorid mit Isoamylnitrit nahe zum Sieden (B., V.). Aus α-[2-Amino-benzyl]-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 654) und Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung unter Kühlung (B., V.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — $C_{13}H_{10}N_3Cl + HCl$. Nadeln. Verpufft bei 103°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{13}H_{10}N_3Cl + 2HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen. Verpufft bei 105°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{13}H_{10}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe bis gelbbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 130°. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_3Cl + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln. Verpufft bei 109°. Schwer löslich in Alkohol.

3-[4-Brom-phenyl]-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_{10}N_3Br = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Br}_{N{=\!=}N}$. *B.* Aus N-[2-Amino-benzyl]-4-brom-anilin-hydrochlorid und Isoamylnitrit in alkoh. Lösung (BUSCH, HEINEN, *J. pr.* [2] **52**, 393). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. — $C_{13}H_{10}N_3Br + HCl$. Krystalle. F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $2C_{13}H_{10}N_3Br + 2HCl + AuCl_3$. Dunkelbraune Nadeln. F: 108—109° (Zers.). — $2C_{13}H_{10}N_3Br + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 191° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_3Br + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (unter Verpuffung).

3-p-Tolyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N{=\!=}N}$. *B.* Aus [2-Amino-benzyl]-p-toluidin-hydrochlorid und Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei 0° (BUSCH, *B.* **25**, 450). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 151° (Zers.) (B., *B.* **25**, 451). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser (B., *B.* **25**, 451). — Zerfällt beim Erhitzen auf 175° unter Stickstoff-Entwicklung in Benzal-p-toluidin und geringe Mengen einer in Prismen krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 181,5° (B., *J. pr.* [2] **51**, 269). Gibt beim Behandeln mit Natrium in alkoh. Lösung [2-Amino-benzyl]-p-toluidin (B., *J. pr.* [2] **51**, 271). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 110° entsteht [2-Chlor-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}NCl$ [Krystalle, F: 58° bis 61°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die äther. Lösung fluoresciert blauviolett. Hydrochlorid $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol), F: 176—178°; leicht löslich in Alkohol] (B., *J. pr.* [2] **51**, 270). — $2C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: ca. 190° (Zers.) (B., *B.* **25**, 451). — Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 132° (unter Verpuffung).

3-Benzyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}_{N{=\!=}N}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 2-Amino-dibenzylamin-hydrochlorid (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 260). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91° (Zers.). Schwer löslich in Ligroin und Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — $2C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 101° (Zers.). — Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 167° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3 - [4 - Methoxy - phenyl] - 3.4 - dihydro - [benzo - 1.2.3 - triazin] $C_{14}H_{13}ON_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{N{=\!=}N}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus [2-Amino-benzyl]-p-anisidin-hydrochlorid (BUSCH, HARTMANN, *J. pr.* [2] **52**, 405). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 139° (Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{13}ON_3$ + HCl. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 91° (Zers.). — $2C_{14}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich langsam oberhalb 100°. — Pikrat $C_{14}H_{13}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 125° (unter Verpuffung). Leicht löslich in Alkohol.

3 - [4 - Äthoxy - phenyl] - 3.4 - dihydro - [benzo - 1.2.3 - triazin] $C_{15}H_{15}ON_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}{N{=\!=}N}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus [2-Amino-benzyl]-p-phenetidin-hydrochlorid (BUSCH, HARTMANN, *J. pr.* [2] **52**, 399). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (Zers.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — $C_{15}H_{15}ON_3$ + HCl. Gelbe Nadeln. F: 115° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{15}ON_3$ + HBr. Gelbe Nadeln. F: 104°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{15}ON_3 + 2HCl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln. — $2C_{15}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln. Zersetzt sich langsam oberhalb 100°. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. Verpufft bei 120°.

3-Acetyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_9H_9ON_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot CH_3}{N{=\!=}N}$. *B.* Aus N-[2-Amino-benzyl]-acetamid durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 277). — Fleischfarbene Blätter (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 138° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure N-[2-Chlor-benzyl]-acetamid. Kondensiert sich mit β-Naphthol, Dimethylanilin und m-Phenylendiamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von Salzsäure oder Eisessig zu Azofarbstoffen. — $2C_9H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Verpufft gegen 90°. Löslich in Wasser.

3-Benzoyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}{N{=\!=}N}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 280). — Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 114—115° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Äther und warmem Alkohol, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad N-[2-Chlor-benzyl]-benzamid. Reagiert analog mit konz. Bromwasserstoffsäure und konz. Jodwasserstoffsäure. Beim Aufkochen mit sehr verd. Salzsäure erhält man N-[2-Oxy-benzyl]-benzamid. Liefert beim Erwärmen mit β-Naphthol in alkoh. Lösung [N-Benzoyl-benzylamin]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (Bd. XVI, S. 355). Bei der Einw. von Dimethylanilin in alkoh. Lösung entsteht eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Azoverbindung vom Schmelzpunkt 140°, bei der Einw. von m-Phenylendiamin eine Azoverbindung vom Schmelzpunkt ca. 160° (Zers.). — $2C_{14}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbene Nadeln. Verpufft gegen 85°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

3 - [2 - (2 - Oxy - naphthalin - (1) - azo) - benzyl] - 3.4 - dihydro - [benzo - 1.2.3 - triazin] $C_{24}H_{19}ON_5$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH}{N{=\!=}N}$. *B.* Aus diazotiertem 2.2′-Diamino-dibenzylamin und β-Naphthol in salzsaurer Lösung (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] **55**, 367). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 185° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure mit fuchsinroter Farbe.

3 - Benzolsulfonyl - 3.4 - dihydro - [benzo - 1.2.3 - triazin] $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot SO_2\cdot C_6H_5}{N{=\!=}N}$. *B.* Beim Diazotieren von Benzolsulfonsäure-[2-amino-benzyl-amid] mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Eiskühlung und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit überschüssigem Natriumacetat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 1162). — Blättchen. Zersetzt sich heftig bei 130°. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure und Essigsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in alkal. β-Naphthol-Lösung [N-Benzolsulfonyl-benzylamin]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2).

2. *5(bezw. 6)-Methyl-benztriazol* $C_7H_7N_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Behandeln von schwefelsaurem oder salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Kaliumnitrit

I. $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>N$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<{=N \atop =N}>NH$ III. $CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop N}>N$

oder Natriumnitrit in wäßr. Lösung unter Kühlung (LADENBURG, *B.* **9**, 220; NOELTING, ABT, *B.* **20**, 3001). Beim Kochen von 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol mit verd. Schwefelsäure (BOESSNECK, *B.* **19**, 1759) oder Salzsäure (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 116, 120). Beim Verseifen von 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol (Z., LAW.). Aus 5(?)-Methyl-benztriazol-carbonsäure-(1)-anilid beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilaugen (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 325). — Benzolhaltige Tafeln (aus Benzol) (LEU.), toluolhaltige Prismen (aus Toluol) (LAD.). Gibt an der Luft oder rascher im Vakuum über Schwefelsäure das Krystall-Benzol und -Toluol ab (LEU.; LAD.). F: 83° (LAD.), 85° (LEU.). Kp_{12}: 210—212° (Z., LAW.); Kp: 323° (LAD.). Sehr leicht löslich in heißem Toluol, leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Benzol (LAD.). Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure, sehr leicht löslich in konz. Salzsäure (LAD.). — Liefert bei der Oxydation mit warmer alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) und wenig Benztriazol-carbonsäure-(5) (BLADIN, *B.* **26**, 545, 2736). Gibt beim Kochen mit Königswasser 4.6.7-Trichlor-5-methyl-benztriazol (Z., ARZBERGER, *A.* **249**, 370 Anm.). Ist beständig gegen Erhitzen mit Wasser auf 200° oder mit Salzsäure auf 160° (LAD.). Zerfällt beim Schmelzen mit Ätzalkalien in Ammoniak und ein (nicht näher untersuchtes) Aminokresol (NOE., A.). — $NaC_7H_6N_3$. Nadeln (NOE., A.; Z., LAW.). Löslich in Alkohol (Z., LAW.), schwer löslich in heißem Benzol (NOE., A.); zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser (NOE., A.). — $AgC_7H_6N_3$. Amorpher Niederschlag (Z., LAW.). — $Hg(C_7H_6N_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 234—235° (Z., LAW.). — $2C_7H_7N_3+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Salzsäure) (LAD.).

1.3.5-Trimethyl-benztriazoliumhydroxyd $C_9H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_3<{N(CH_3)(OH) \atop N(CH_3)}>N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5-Methyl-benztriazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 125) sowie beim Erhitzen von 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol oder 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (Z., L.). Die freie Base erhält man aus dem Chlorid oder Jodid beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser (Z., L.). — Krystallinische Masse. Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erhitzen in wäßr. Lösung; leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (Z., L.). Die freie Base und die Salze schmecken bitter (Z., L.). — Das Jodid spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Methyljodid ab (Z., L.). — Chlorid. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid (Z., L.). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. — $C_9H_{12}N_3\cdot Cl+ICl$. *B.* Aus dem Chlorid durch Einw. von heißer wäßriger Kaliumjodat-Lösung und konz. Salzsäure (Z., L.). Beim Kochen des Jodids mit konz. Salzsäure und Salpetersäure (Z., L.). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—151°. Spaltet beim Kochen mit Wasser Jod ab. Löslich in verd. Salzsäure. Beim Behandeln mit Ammoniak entsteht Jodstickstoff. — Bromid. *B.* Aus dem Jodid und feuchtem Silberbromid (Z., L.). Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_9H_{12}N_3\cdot Br+2Br$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (Z., L.). — $C_9H_{12}N_3\cdot I$. Nadeln. F: 217° (Z., L.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_9H_{12}N_3\cdot I+2I$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 100—102° (Z., L.). — $C_9H_{12}N_3\cdot I+4I$. Dunkelbraune Nadeln. F: 80° (Z., L.). — $C_9H_{12}N_3\cdot I+2AgI$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 5-Methyl-benztriazols mit Methyljodid und Methanol auf 100° (Z., L.). Aus 1.3.5-Trimethyl-benztriazoliumjodid und Silberjodid in $Na_2S_2O_3$-Lösung (Z., L.). Blätter (aus $Na_2S_2O_3$-Lösung). F: 128—130°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol. — $C_9H_{12}N_3\cdot Cl+AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 133—135° (Z., L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $C_9H_{12}N_3\cdot I+HgI_2$. Nadeln (aus Kaliumjodid-Lösung). F: 207° (Z., L.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Anilin. — $(C_9H_{12}N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbrote Prismen (aus Wasser). F: 223—224° (Z., L.). — $2C_9H_{12}N_3\cdot Cl+PtCl_4$. Bräunlichrote Nadeln (aus Wasser). F: 223—224° (Z., L.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_9H_{12}N_3\cdot I+2AgI+C_6H_7N$. Nadeln (aus Anilin). F: 120—121° (Z., L.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Anilin. — $C_9H_{12}N_3\cdot I+2AgI+C_9H_7N$. Nadeln (aus Chinolin). Sintert bei 154—156° unter Gelbfärbung (Z., L.).

1-Äthyl-5-methyl-benztriazol $C_9H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-4-äthylamino-toluol und Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung bei 0° (NOELTING, ABT, *B.* **20**, 3000). Beim Erhitzen von 5-Methyl-benztriazol mit Äthyljodid und Natriumhydroxyd im Rohr auf 100° (N., A.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Wasser, löslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalilaugen. — $2C_9H_{11}N_3+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

$CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N(C_2H_5)}>N$

1.3 - Diäthyl - 5 - methyl - benztriazoliumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(C_2H_5)(OH)}_{N(C_2H_5)} > N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Die Verbindung des Silberjodid-Doppelsalzes mit Anilin entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes des 5-Methyl-benztriazols mit Äthyljodid und etwas Alkohol und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Anilin (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 130). — $C_{11}H_{16}N_3 \cdot I + 2AgI + C_6H_7N$. Nadeln (aus Anilin). F: 95—97° (Z., L.). — $C_{11}H_{16}N_3 \cdot I + 2AgI + C_9H_7N$. Nadeln (aus Chinolin). Zersetzt sich bei 158—160° (Z., L.). Gibt beim Kochen mit Wasser Chinolin ab.

1 - Phenyl - 5 - methyl-benztriazol $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-4-methyl-diphenylamin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei 0° (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 385). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 117°. — Gibt bei der trocknen Destillation mit Sand 3-Methyl-carbazol.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_5)} > N$

1 - [2.4 - Dinitro - phenyl] - 5 - methyl - benztriazol (?) $C_{13}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-[2.4-dinitro-anilino]-toluol(?) (Bd. XIII, S. 155) und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (ERNST, *B.* **23**, 3428). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{N[C_6H_3(NO_2)_2]} > N$ (?)

2 - Phenyl - 5-methyl-benztriazol $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-5-methyl-benztriazol-3-oxyd mit Zinnchlorür und siedender konzentrierter Salzsäure (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3827). — Prismen (aus Alkohol). F: 98,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in heißem Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{=N}_{=N} > N \cdot C_6H_5$

1 - Phenyl - 6 - methyl-benztriazol $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4-Nitro-3-anilino-toluol mit Zinn und alkoholisch-wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad und behandelt das entstandene 4-Amino-3-anilino-toluol mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei 0° (BORSCHE, *A.* **359**, 76). — Liefert bei der trocknen Destillation 2-Methyl-carbazol.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(C_6H_5)}_{N} > N$

2 - Phenyl - 5 - methyl - benztriazol - 3 - oxyd $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-azobenzol mit alkoholisch-wäßriger Natriumsulfid-Lösung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3826). — Blättchen. F: 142,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Aceton, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kaltem Äther und warmem Petroläther. Löslich in konz. Salzsäure.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{=N(:O)}_{=N} > N \cdot C_6H_5$

2 - p - Tolyl - 5 - methyl - benztriazol $C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Azido-3.4'-dimethyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 66) (ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1456). Bei vorsichtigem Behandeln von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol (Bd. XVI, S. 351) mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (Z., *B.* **18**, 3143). Beim Erhitzen von 3-p-Toluolazo-4-thionyl-amino-toluol unter 30 mm Druck auf 170° (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2200). Aus Toluol-⟨4azo3⟩-toluol-⟨4azo4⟩-naphthol-(1), Toluol-⟨4azo3⟩-toluol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) oder Toluol-⟨4azo3⟩-toluol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) beim Kochen mit Zinnchlorür in Alkohol, Essigsäure oder Chloroform + Alkohol (Z., L., *B.* **20**, 1178). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126° (Z.). Leicht löslich in heißem Alkohol, heißer Essigsäure und in Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure (Z.). — Ist beständig gegen Reduktionsmittel (Z.).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{=N}_{=N} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1 - p - Tolyl - 6 - methyl - benztriazol $C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-p-toluidino-toluol und Äthylnitrit in alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (TÄUBER, *B.* **25**, 1023). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 93° (T.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser (T.). — Gibt bei der Destillation 2.6-Dimethyl-carbazol (ULLMANN, *B.* **31**, 1697).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}_{N} > N$

1 - Benzyl - 5(oder 6) - methyl - benztriazol $C_{14}H_{13}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(CH_2 \cdot C_6H_5)} > N$. *B.* Neben 1.3-Dibenzyl-5-methyl-benztriazoliumchlorid beim Erhitzen von 5-Methyl-benztriazol mit Benzylchlorid in Alkohol im Rohr auf 140° (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 130). Aus 1.3-Dibenzyl-5-methyl-benztriazoliumchlorid beim Erhitzen auf höhere Temperatur (Z., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°. Unlöslich in Wasser. Löslich in heißer verdünnter Salzsäure; krystallisiert beim Erkalten unverändert aus.

1 (oder 3) - Benzyl - 3.5 (oder 1.5) - dimethyl - benztriazoliumhydroxyd $C_{15}H_{17}ON_3$, Formel I bezw. II bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER,

I. $CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}—N(CH_3)\cdot(OH)\\—N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!>\!N$ II. $CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}—N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\\—N(CH_3)\end{matrix}\!>\!N$

ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Benzyl-5(oder 6)-methyl-benztriazol und Methyljodid (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* **249**, 351 Anm.). — Jodid $C_{15}H_{16}N_3\cdot I$. Krystalle. F: 190—192° (Z., A.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $2C_{15}H_{16}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (Z., A.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1.3 - Dibenzyl - 5 - methyl - benztriazoliumhydroxyd $C_{21}H_{21}ON_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\\N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!>\!N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Das Chlorid entsteht neben 1-Benzyl-5(oder 6)-methyl-benztriazol beim Erhitzen von 5-Methyl-benztriazol mit Benzylchlorid in Alkohol im Rohr auf 140° (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 130). — Das Chlorid gibt beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser eine stark alkalisch reagierende Lösung der freien Base, die sich beim Erwärmen rasch zersetzt (Z., L.). — Chlorid $C_{21}H_{20}N_3\cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 192° (Z., L.). Zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Benzylchlorid und 1-Benzyl-5(oder 6)-methyl-benztriazol. — $2C_{21}H_{20}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blättchen oder Nadeln (Z., L.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2 - [4 - Oxy - phenyl] - 5-methyl-benztriazol $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-[4-Oxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol-3-oxyd mit Zinkstaub und Natronlauge (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 607). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217—218°.

$CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}=N\\=N\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot OH$

2 - [4 - Methoxy - phenyl] - 5 - methyl - benztriazol $C_{14}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Methylierung von 2-[4-Oxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 607). — F: 102—103°.

$CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}=N\\=N\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

2 - [4 - Oxy - phenyl] - 5 - methyl - benztriazol - 3 - oxyd $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 106) mit Glucose oder Natriumsulfid in alkal. Lösung auf ca. 50° (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 606). — F: 240—241°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge 2-[4-Oxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol.

$CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}=N(:O)\\=N\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot OH$

2 - [4-Methoxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol-3-oxyd $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Methylierung von 2-[4-Oxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol-3-oxyd (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 606). — F: 162—163°. Unlöslich in Alkalilaugen.

$CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}=N(:O)\\=N\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

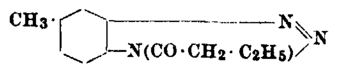
1-Acetyl-5-methyl-benztriazol $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103** [1913], 1394, 1397; THORPE, *Bl.* [4] **33** [1923], 1352. — *B.* Aus 3-Amino-4-acetamino-toluol und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BOESSNECK, *B.* **19**, 1758). Neben 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol beim Behandeln des 5-Methyl-benztriazols oder seines Silbersalzes mit Acetylchlorid (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 119). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 130,5° (B.), 132° (Z., L.). Unlöslich in Alkalilaugen und kalten verdünnten Mineralsäuren (B.). — Geht beim Erhitzen über 200° teilweise in 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol über (Z., L.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure 5-Methyl-benztriazol (B.; Z., L.).

$CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}—N\\—N(CO\cdot CH_3)\end{matrix}\!>\!N$

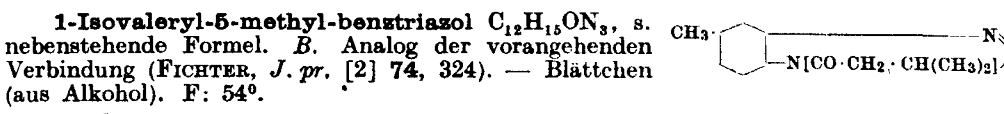
1-Acetyl-6-methyl-benztriazol $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103** [1913], 1394, 1400; THORPE, *Bl.* [4] **33** [1923], 1352. — *B.* Neben 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol beim Behandeln des 5-Methyl-benztriazols oder seines Silbersalzes mit Acetylchlorid (ZINCKE, LAWSON, *A.* **240**, 119). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 93—94° (Z., L.). — Geht beim Erhitzen über 200° teilweise in 1-Acetyl-5-methyl-benztriazol über (Z., L.). Beim Verseifen entsteht 5-Methyl-benztriazol (Z., L.).

$CH_3\cdot C_6H_3\begin{matrix}—N(CO\cdot CH_3)\\—N\end{matrix}\!>\!N$

1-Butyryl-5-methyl-benztriazol $C_{11}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-butyrylamino-toluol und salpetriger Säure (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 323). — F: 40°.



1-Isovaleryl-5-methyl-benztriazol $C_{12}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 324). — Blättchen (aus Alkohol). F: 54°.



1-[δ-Methyl-n-caproyl]-5-methyl-benztriazol $C_{14}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 325). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°.

1-Crotonoyl-5-methyl-benztriazol $C_{11}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

1-[β.β-Dimethyl-acryloyl]-5-methyl-benztriazol $C_{12}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

1-Benzoyl-5-methyl-benztriazol $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Mixter, *Am.* **17**, 452). — Fasern (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Benzanilid.

1-Cinnamoyl-5-methyl-benztriazol $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Fichter, *J. pr.* [2] **74**, 326). — F: 156°.

5 (?)-Methyl-benztriazol-carbonsäure-(1)-anilid $C_{14}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem N-Phenyl-N'-[2-amino-4-methyl-phenyl]-harnstoff (?) (Bd. XIII, S. 160) und Kaliumnitrit in wäßr. Lösung (Leuckart, *J. pr.* [2] **41**, 325). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 159—160°. Schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilaugen 5-Methyl-benztriazol.

2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol, 5-[5-Methyl-benztriazolyl-(2)]-salicylsäure $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von [3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure (Bd. XVI, S. 250) mit $Na_2S_2O_4$ und siedender verdünnter Kalilauge (Grandmougin, Guisan, *B.* **40**, 4207). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 276° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

2-[4-Acetoxy-3-carboxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol, 5-[5-Methyl-benztriazolyl-(2)]-2-acetoxy-benzoesäure $C_{16}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-[5-Methyl-benztriazolyl-(2)]-salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Grandmougin, Guisan, *B.* **40**, 4208). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°. Löslich in Alkohol.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-6-methyl-benztriazol $C_{15}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylamin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (Boyd, *Soc.* **65**, 887). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

1-Oxy-6-methyl-benztriazol, 6-Methyl-benzazimidol $C_7H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Alkalilauge auf 2-Nitro-4-methyl-phenylhydrazin (Zincke, Schwarz, *A.* **311**, 340). — Nadeln (aus Wasser). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol, Benzin, Äther und Chloroform. — Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erdalkalien schwer löslich.

4.6.7 (bezw. 4.5.7)-Trichlor-5 (bezw. 6)-methyl-benztriazol $C_7H_4N_3Cl_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-benztriazol mit Königswasser (Zincke,

I. II. III.

ARZBERGER, *A.* **249**, 370 Anm.). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

4.6.7 (oder 4.5.7) - Trichlor - 1.5 (oder 1.6) - dimethyl - benztriazol $C_8H_6N_3Cl_3$ = $CH_3 \cdot C_6Cl_3 <^{N=\!=\!=}_{N(CH_3)}> N$. *B.* Neben 4.6.7-Trichlor-1.3.5-trimethyl-benztriazoliumjodid beim Erhitzen von 4.6.7-Trichlor-5-methyl-benztriazol mit Methyljodid und Methanol (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* **249**, 370 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Löslich in konz. Salzsäure.

4.6.7 - Trichlor - 1.3.5 - trimethyl - benztriazoliumhydroxyd $C_9H_{10}ON_3Cl_3$ = $CH_3 \cdot C_6Cl_3 <^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}> N$. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — *B.* Das Jodid entsteht neben 4.6.7-Trichlor-1.5-dimethylbenztriazol beim Erhitzen von 4.6.7-Trichlor-5-methyl-benztriazol mit Methyljodid und Methanol (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* **249**, 370 Anm.). — Jodid $C_9H_9Cl_3N_3 \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Z., A.). Wird beim Aufbewahren an der Luft gelblich. — Chlorojodid. Gelbe Nadeln. F: 210° (Z., A.). — Perjodid. Braune Blättchen und Nadeln. F: 195° (Z., A.).

7-Nitro-1.5-dimethyl-benztriazol $C_8H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-4-methylamino-toluol und Natriumnitrit in verd. Salpetersäure bei 20—22° (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 360). — Bräunliche Nadeln (aus Essigester). F: 174,5—175,5° (unkorr.). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4(oder 6)-Chlor-7-amino-1.5-dimethyl-benztriazol und 7-Amino-1.5-dimethylbenztriazol, beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholisch-wäßriger Essigsäure nur 7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol.

3. *3.4(?)-Dihydro-copazolin* $C_7H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 4-Chlor-copazolin (S. 68) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid bei —15° bis 0° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2838). — Krystalle (aus Aceton). F: 144—145°. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — $C_7H_7N_3 + 2HI$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 260—280° dunkel. — $C_7H_7N_3 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe, wasserhaltige Krystalle.

3. Stammkerne $C_8H_9N_3$.

1. *6-Methyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]* $C_8H_9N_3$, s. nebenstehende Formel.

3 - p - Tolyl - 6 - methyl - 3.4 - dihydro - [benzo - 1.2.3 - triazin] $C_{15}H_{15}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{N = N}$. *B.* Aus [6-Amino-3-methyl-benzyl]-p-toluidin beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure oder besser beim Erwärmen mit Amylnitrit in Alkohol (v. WALTHER, BAMBERG, *J. pr.* [2] **71**, 160). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erwärmen unter Stickstoff-Abspaltung. Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf dem Wasserbad [6-Oxy-3-methyl-benzyl]-p-toluidin. — $2C_{15}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Tafeln. Bräunt sich bei 150° und ist bei 180° geschmolzen. — Pikrat $C_{15}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Prismen. F: 138° (Zers.).

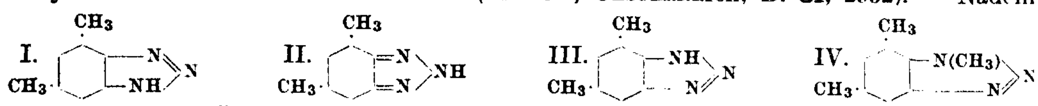
2. *7-Methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]* $C_8H_9N_3$, Formel I bezw. II.

2-p-Tolyl-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{15}H_{15}N_3$, Formel III. Ist als 1-p-Toluidino-6-methyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 152) erkannt worden.

I. II. III.

3. ***4.6 (bezw. 5.7)-Dimethyl-benztriazol*** $C_8H_9N_3$, Formel I bezw. II bezw. III.

1.5.7-Trimethyl-benztriazol $C_9H_{11}N_3$, Formel IV. *B.* Aus 5-Amino-4-methylamino-m-xylol und Natriumnitrit in Salzsäure (PINNOW, OESTERREICH, *B.* **31**, 2932). — Nadeln



oder Prismen (aus Äther). F: 118,5—119°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Äther, warmem Wasser und Ligroin; löslich in konz. Salzsäure.

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dimethyl-benztriazol $C_{16}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Azido-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 74) beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 542). Bei der Oxydation von 2'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 357) mit Kaliumdichromat in Essigsäure (Z., J.). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 83—85°. — Verbindet sich nicht mit Methyljodid.

1-Benzoyl-5.7-dimethyl-benztriazol $C_{15}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von (nicht beschriebenem) 5-Amino-4-benzamino-m-xylol mit Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (MIXTER, *Am.* **17**, 453). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°.

4. ***2'.6'-Dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol]***[1]**)**, ***5.7-Dimethyl-2.3.6-triaza-inden***[2]) („Lutidinoindazol") $C_8H_9N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Behandeln von 5-Brom-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] (S. 65) mit Zinkstaub und Eisessig (MICHAELIS, *A.* **366**, 397). — Nadeln (aus Äther). F: 190°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

1-Phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{14}H_{13}N_3 = NC_5H(CH_3)_2{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-chlor-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] (S. 64) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 521). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Wird bei 95° wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 150°, wasserfrei bei 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in verd. Säuren.

1-o-Tolyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{15}H_{15}N_3 = NC_5H(CH_3)_2{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-chlor(oder 5-brom)-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] (S. 64, 65) beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig (MICHAELIS, *A.* **366**, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. — $C_{15}H_{15}N_3 + HI$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205°.

1-p-Tolyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{15}H_{15}N_3 = NC_5H(CH_3)_2{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **366**, 403). — Nadeln (aus Wasser). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei Behandlung mit Brom in Essigsäure 1-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] (s. u.). — $C_{15}H_{15}N_3 + HCl$. Nadeln. F: 293°.

1-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{15}H_{14}N_3Br = NC_5H(CH_3)_2{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] (s. o.) und Brom in Essigsäure (MICHAELIS, *A.* **366**, 404). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 135°, wasserfrei bei 141°. — $C_{15}H_{14}N_3Br + HBr$. Nadeln. Ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

1-p-Tolyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazoliumhydroxyd] $C_{16}H_{19}ON_3 = NC_5H(CH_3)_2{<}{}^{CH}_{N(CH_3)(OH)}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2{<}{}^{CH}_{N(CH_3)}{>}N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{18}N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid auf 130° (MICHAELIS, *A.* **366**, 403). Nadeln. F: 252°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Über den Gebrauch des Präfixes Aza- vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

1-β-Naphthyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{18}H_{15}N_3$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Reduktion von 1-β-Naphthyl-5-chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] (S. 65) mit Zinkstaub und Eisessig (MICHAELIS, *A.* **366**, 407). — Prismen. F: 175°.

1-β-Naphthyl-2.2′.6′-trimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazoliumhydroxyd] $C_{19}H_{19}ON_3 = NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CH_3)(OH)}>N\cdot C_{10}H_7$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CH_3)}>N(C_{10}H_7)\cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{18}N_3\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 407). Nadeln. F: 264° (Zers.). Löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

1-[3-Carboxy-phenyl]-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol], 3-{2′.6′-Dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolyl-(1)]}-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[3-Carboxy-phenyl]-5-chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] mit Zinkstaub und Eisessig (MICHAELIS, *A.* **366**, 401). — Krystallinisches Pulver mit $2H_2O$. F: 165°.

5-Chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_8H_8N_3Cl$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{NH}>N$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}>NH$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2′.6′-Dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 3875) mit der 10-fachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 522). — Krystalle (aus Alkohol). F: 265—266°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther; leicht löslich in verd. Säuren (M., v. A.). — $C_8H_8N_3Cl + HCl$. Nadeln. F: 310° (M., *A.* **366**, 396). — $2C_8H_8N_3Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol) (M.).

5-Chlor-1.2′.6′-trimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_9H_{10}N_3Cl$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 398). — Nadeln (aus Äther). F: 74°. — $2C_9H_{10}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 240° (unter Aufschäumen).

1-Äthyl-5-chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{10}H_{12}N_3Cl$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **366**, 398). — Krystalle (aus Äther). F: 118°. — $2C_{10}H_{12}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle. Bläht sich bei 219° auf und ist bei 224° geschmolzen.

1-Phenyl-5-chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{14}H_{12}N_3Cl$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit der 10-fachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 521). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; schwer löslich in kalten verdünnten Säuren.

1-o-Tolyl-5-chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{15}H_{14}N_3Cl$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-o-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS, *A.* **366**, 405). — Prismen (aus Alkohol). F: 157°.

1-o-Tolyl-5-chlor-2.2′.6′-trimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazoliumhydroxyd] $C_{16}H_{18}ON_3Cl = NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)(OH)}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)}>N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{17}ClN_3\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 405). Hellgelbe Nadeln. F: 138°.

1-p-Tolyl-5-chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{15}H_{14}N_3Cl$ = $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-p-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit der 10-fachen Menge Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, *A.* **366**, 401). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

1-p-Tolyl-5-chlor-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazoliumhydroxyd] $C_{16}H_{18}ON_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)(OH)}\!\!> N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)}\!\!> N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit Methyljodid auf 130° (MICHAELIS, *A.* **366**, 402). — Chlorid $C_{16}H_{17}ClN_3\cdot Cl$. F: 231—232°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{16}H_{17}ClN_3\cdot I$. Hellgelbe Nadeln (aus schwefligsäurehaltigem Wasser). F: 246—247°.

1-Benzyl-5-chlor-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{15}H_{14}N_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}\!\!> N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] mit Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 399). — Nadeln (aus Äther). F: 95°.

1-β-Naphthyl-5-chlor-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{18}H_{14}N_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}\!\!> N\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 4-β-Naphthylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Phosphoroxychlorid auf 120° (MICHAELIS, *A.* **366**, 406). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

1-β-Naphthyl-5-chlor-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazoliumhydroxyd] $C_{19}H_{18}ON_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)(OH)}\!\!> N\cdot C_{10}H_7$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)}\!\!> N(C_{10}H_7)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 406). — Das Chlorid gibt mit verd. Natronlauge eine gelbe, halogenfreie Substanz. — Chlorid $C_{19}H_{17}ClN_3\cdot Cl$. F: 264°. — Jodid $C_{19}H_{17}ClN_3\cdot I$. F: 301° (Zers.).

1-[3-Carboxy-phenyl]-5-chlor-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol], 3-{5-Chlor-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolyl-(1)]}-benzoesäure $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}\!\!> N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-[β-(3-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Phosphoroxychlorid auf 120° (MICHAELIS, *A.* **366**, 399). — Krystallinisches Pulver (aus Ammoniak-Lösung mit Essigsäure). F: 195° (Zers.). Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — $NaC_{15}H_{11}O_2N_3Cl + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2N_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}\!\!> N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **366**, 400). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Wasser.

1-[3-Carboxy-phenyl]-5-chlor-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolium-hydroxyd] $C_{16}H_{16}O_3N_3Cl = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)(OH)}\!\!> N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N(CH_3)}\!\!> N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{15}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (MICHAELIS, *A.* **366**, 400). Nadeln (aus sehr verdünnter schwefliger Säure). F: 239° (Zers.).

5-Brom-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_8H_8N_3Br = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr}{NH}\!\!> N$ bezw. $NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr}{N}\!\!> NH$. *B.* Beim Erhitzen von 2'.6'-Dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 3875) mit der 10-fachen Menge Phosphoroxybromid im Rohr auf 160° (MICHAELIS, *A.* **366**, 397). — Nadeln (aus Benzol). F: 253°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser. — Liefert bei Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Lutidinoindazol (S. 63).

1-o-Tolyl-5-brom-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{15}H_{14}N_3Br = NC_5H(CH_3)_2 <\!\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr}{N}\!\!> N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-o-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Phosphoroxybromid (MICHAELIS, *A.* **366**, 405). — F: 155°.

1-p-Tolyl-5-brom-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{15}H_{14}N_3Br$ = $NC_5H(CH_3)_2{<}^{CBr}_{N}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-p-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Phosphoroxybromid im Rohr auf 105° (MICHAELIS, *A.* **366**, 402). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1-p-Tolyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] (S. 63).

1-β-Naphthyl-5-brom-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] $C_{18}H_{14}N_3Br$ = $NC_5H(CH_3)_2{<}^{CBr}_{N}{>}N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4-β-Naphthylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) und Phosphoroxybromid in Benzol (MICHAELIS, *A.* **366**, 407). — Nadeln. F: 180°.

4. 4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trimethyl-benztriazol $C_9H_{11}N_3$, Formel I bezw. II bezw. III.

I. II. III.

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-4.5.7-trimethyl-benztriazol $C_{18}H_{21}N_3$ = $(CH_3)_3C_6H{<}^{N}_{N}{>}N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Azido-2.3.5.2′.4′.5′-hexamethyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 76) mit Essigsäure (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 547). Bei vorsichtiger Oxydation von 6-Amino-2.3.5.2′.4′.5′-hexamethyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 359) mit Kaliumdichromat in Essigsäure (Z., J.). — Blättchen (aus Methanol). F: 83—85°.

5. Stammkerne $C_{10}H_{13}N_3$.

1. *7-Methyl-3-äthyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]* $C_{10}H_{13}N_3$, Formel IV bezw. V.

IV. V. VI.

2-p-Tolyl-7-methyl-3-äthyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{17}H_{19}N_3$, Formel VI. Ist als 1-p-Toluidino-6-methyl-2-äthyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 169) erkannt worden.

2. *5(bezw. 6)-tert.-Butyl-benztriazol* $C_{10}H_{13}N_3$, Formel VII bezw. VIII bezw. IX.

VII. VIII. IX.

7(bezw. 4)-Nitro-5(bezw. 6)-tert.-butyl-benztriazol $C_{10}H_{12}O_2N_4$, Formel X bezw. XI bezw. XII. *B.* Aus 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-butyl-benzol und Natriumnitrit in verd.

X. XI. XII.

Salzsäure (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 107). — Fleischfarbene Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — $NaC_{10}H_{11}O_2N_4$. Bräunliche Krystalle.

6. 7-Methyl-3-n-hexyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_{21}N_3$, Formel XIII bezw. XIV.

XIII. XIV. XV.

2-p-Tolyl-7-methyl-3-n-hexyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{27}N_3$, Formel XV. Ist als 1-p-Toluidino-6-methyl-2-n-hexyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 173) erkannt worden.

F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N_3$.

1. Stammkerne $C_7H_5N_3$.

1. ***Benzo-1.2.3-triazin***, β-Phentriazin $C_7H_5N_3$, Formel I.

[Benzo-1.2.3-triazin]-3-oxyd $C_7H_5ON_3$, Formel II. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741. — *B.* Aus 2-Amino-benzaldoxim bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei —5° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1331). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° bis 160,5° (korr.; Zers.) (B., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser (B., D.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser oder Alkalilaugen o-Azido-benzaldehyd (B., D.). Gibt mit α-Naphthylamin in Eisessig eine rote Färbung (B., D.).

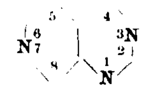
5.8-Dichlor-[benzo-1.2.3-triazin]-3-oxyd $C_7H_3ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741. — *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-amino-benzaldoxim bei Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure bei —5° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1323). — Goldbronzefarbene Nadeln (aus Xylol). F: 168,5° (korr.; Zers.) (B., D.). Leicht löslich in heißem Benzol, heißem Alkohol und heißem Xylol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Ligroin; unlöslich in kalten verdünnten Mineralsäuren (B., D.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren zersetzt (B., D.). Liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkalilaugen 3.6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd (B., D.). Gibt beim Erwärmen mit α-Naphthylamin in essigsaurer Lösung eine rote Färbung (B., D.).

6.8-Dibrom-[benzo-1.2.3-triazin]-3-oxyd $C_7H_3ON_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741. — *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzaldoxim bei Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1327). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Explodiert bei 182° (korr.) (B., D.). Leicht löslich in Xylol, schwer in Aceton, Methanol und Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser (B., D.). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkalilaugen 3.5-Dibrom-2-azido-benzaldehyd (B., D.).

2. ***Benzo-1.2.4-triazin***, α-Phentriazin $C_7H_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Formyl-2-nitro-phenylhydrazin durch Behandeln mit 3%igem Natriumamalgam in alkoholischer, durch Essigsäure stets sauer gehaltener Lösung bei höchstens 30°, Eindampfen der Flüssigkeit und Oxydation des Reaktionsprodukts mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung, neben o-Phenylendiamin und 2-Methyl-benzimidazol (BISCHLER, *B.* **22**, 2806). Aus N-Methyl-N-[2-acetamino-phenyl]-hydrazin bei längerer Einw. von Phosphorpentoxyd (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 174). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester (Bd. XVI, S. 21) mit konz. Salzsäure, neben N.N'-Diphenyl-formazan, Phenazin und Anilin (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3205). — Gelbe bis orangerote Nadeln von chinolinartigem Geruch (aus Benzol). F: 74—75° (BA., WH.). Kp: 235—240° (BI.), 238—240° (unkorr.) (H.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (BI.). Sublimiert unzersetzt (BA., WH.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, heißem Äther, kaltem Alkohol und kaltem Benzol (BI.; H.; BA., WH.). Unlöslich in konz. Alkalilaugen (BI.; BA., WH.). Zeigt schwach basische Eigenschaften (H.). — Die gelbe Lösung wird durch Zink und Salzsäure rasch entfärbt (BA., WH.).

6-Brom-[benzo-1.2.4-triazin] $C_7H_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von β-Formyl-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig unter Kühlung und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Kaliumferricyanid (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2818). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in konz. Alkalilaugen.

3. ***[Pyridino-3'.4':4.5-pyrimidin]***[1]***), 1.3.7-Triaza-naphthalin***[2]***), Copazolin*** $C_7H_5N_3$. Zur Bezeichnung „Copazolin" und zur Bezifferung der davon abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema vgl. GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2831.



[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Über den Gebrauch des Präfixes Aza- vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

4-Chlor-copazolin $C_7H_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-copazolin (Syst. No. 3876) beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid im Rohr bei 160° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2838). — Gelbliche Spieße (aus Petroläther). F: 112°. Der Staub reizt heftig zum Niesen. Leicht flüchtig unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 3.4(?)-Dihydro-copazolin (S. 62).

2. Stammkerne $C_8H_7N_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol*** $C_8H_7N_3$ = $\underset{HN\cdot N:N}{HC{=}C\cdot C_6H_5}$ bezw. $\underset{N\cdot NH\cdot N}{HC{-}C\cdot C_6H_5}$ bezw. $\underset{N:N\cdot NH}{HC{=}C\cdot C_6H_5}$.

1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{11}N_3$ = $\underset{N:N\cdot N\cdot C_6H_5}{HC\;\;C\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3903) durch Erhitzen auf 170—175° (DIMROTH, *B.* **35**, 4048). — Tafeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Löslich in rauchender Salzsäure. — $C_{14}H_{11}N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Gibt an der Luft rasch Chlorwasserstoff ab.

5-Chlor-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{10}N_3Cl$ = $\underset{C_6H_5\cdot N\cdot N:N}{ClC{=}C\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-5-oxy-1.2.3-triazol (Syst. No. 3876) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 110° (DIMROTH, LETSCHE, *A.* **335**, 106). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 137°.

2. ***3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazol*** $C_8H_7N_3$ = $\underset{HN\cdot N:C\cdot C_6H_5}{HC{-}N}$ bezw. $\underset{N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5}{HC\;\;N}$ bezw. $\underset{N\cdot N:C\cdot C_6H_5}{HC{-}NH}$. *B.* Aus 5-Oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol (YOUNG, *Soc.* **87**, 626) oder aus 1-Methyl-5-oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 665) beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 230—250°. — Platten oder Nadeln (aus Äther). F: 119,5—120° (Y., O.; Y.). Ist sublimierbar und wenig flüchtig mit Wasserdampf (Y.). Leicht löslich in Alkohol, siedendem Äther und Benzol, ziemlich schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther (Y.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure 3-Phenyl-1.2.4-triazol-N-carbonsäureamid (S. 69) (Y., O.; Y.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zerfällt leicht (Y.). — $AgC_8H_6N_3 + AgNO_3 + H_2O$. Weißer Niederschlag (Y.). — $2C_8H_7N_3 + PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelb (Y.). — $2C_8H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbrote Platten. Schmilzt wasserfrei bei 223° (Zers.).

4-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol $C_9H_9N_3$ = $\underset{N\cdot N:C\cdot C_6H_5}{HC{-}N\cdot CH_3}$. *B.* Aus 4-Methyl-5-mercapto-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876) durch wiederholtes Abdampfen mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung auf dem Wasserbad (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 668). — Nadeln (aus Äther). F: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Äther und heißem Wasser. Löst sich leicht in verd. Säuren und wird durch Natriumcarbonat aus diesen Lösungen gefällt.

1.3-Diphenyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}N_3$ = $\underset{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5}{HC{=}N}$. *B.* Aus N-Formyl-benzamid beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 30%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* **343**, 229). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester). F: 176—180° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Dunkelgelbe Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 218°. — Pikrat. Tafeln (aus Alkohol). F: 148°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}N_3$ = $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5}{HC{-}N}$. *B.* Aus 3-Chlor-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und wenig rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (CLEVE, *B.* **29**, 2673). Aus 3-Oxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 230—250° (YOUNG, *Soc.* **67**, 1068). Entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3903) (Y., *Soc.* **67**, 1069). — Nadeln (aus Wasser

oder verd. Alkohol). Prismen und Schuppen (aus Ligroin). F: 91° (C.; Y.). Sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf (Y.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in heißem Wasser (Y.). Leicht löslich in rauchender Salzsäure (C.). Die wäßr. Lösung bläut Lackmus (Y.). — $C_{14}H_{11}N_3 + HCl + 2H_2O$. Prismen. Wird durch Wasser oder durch Erhitzen auf 90° zerlegt (Y.). — $2C_{14}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbrote Prismen. Wird durch Wasser hydrolysiert (Y.). Gibt beim Erhitzen auf 180° eine Verbindung $C_{28}H_{20}N_6Cl_2Pt$. — Pikrat $C_{14}H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 139° (C.).

3.4-Diphenyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}N_3$ = HC—N·C_6H_5 / N·N:C·C_6H_5. *B.* Aus 5-Mercapto-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876) beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (MARCKWALD, BOTT, *B.* **29**, 2919). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 142°. Sehr schwer löslich in Wasser, mäßig in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton. — $2C_{14}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. Zersetzt sich gegen 160°. — Pikrat $C_{14}H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 174°.

N-Acetyl-[3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol] $C_{10}H_9ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot N_3C_2H \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, *Soc.* **87**, 628). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Petroläther.

[3(bezw. 5) - Phenyl - 1.2.4 - triazol] - N - carbonsäureamid $C_9H_8ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot N_3C_2H \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazol beim Behandeln mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure (YOUNG, *Soc.* **87**, 628; vgl. Y., OATES, *Soc.* **79**, 665). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 147°.

3 - Chlor - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{14}H_{10}N_3Cl$ = ClC—N / N·N(C_6H_5)·C·C_6H_5. *B.* Aus 3-Oxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—200° (CLEVE, *B.* **29**, 2672). — Prismen oder Rhomboeder (aus Alkohol + Ligroin). F: 96°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol. Schwer löslich in siedender rauchender Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (S. 68). — $2C_{14}H_{10}N_3Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (bei 100°). Rotgelbe Tafeln oder Prismen (aus heißer konzentrierter Salzsäure). Zersetzt sich bei 195°.

3. ***3 - Methyl - [benzo - 1.2.4 - triazin]*** $C_8H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Acetyl-2-nitro-phenylhydrazin durch Behandeln mit 3%igem Natriumamalgam in alkoholischer, durch Essigsäure stets sauer gehaltener Lösung bei höchstens 30° und Oxydation des Reaktionsprodukts mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (BISCHLER, *B.* **22**, 2808). — Krystalle. F: 88—89°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 250—255°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, leichter in Alkohol, schwer in heißem Ligroin. Unlöslich in Alkalilaugen.

6 - Brom - 3 - methyl - [benzo - 1.2.4 - triazin] $C_8H_6N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Acetyl-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin in Alkohol durch Behandeln mit Natriumamalgam und Eisessig unter Kühlung und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Kaliumferricyanid (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2818). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und heißem Wasser.

3. Stammkerne $C_9H_9N_3$.

1. ***4(bezw. 5) - Methyl - 5(bezw. 4) - phenyl - 1.2.3 - triazol*** $C_9H_9N_3$ = C_6H_5·C—C·CH_3 / HN·N:N bezw. C_6H_5·C—C·CH_3 / N·NH·N bezw. C_6H_5·C—C·CH_3 / N:N·NH.

4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{15}H_{13}N_3$ = C_6H_5·C—C·CH_3 / N·N(C_6H_5)·N. *B.* Aus β-Acetyloximino-α-phenylhydrazono-α-phenyl-propan beim Kochen mit Soda-Lösung (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 455). Aus 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol-3 (bezw. 3.4)-oxyd (S. 70) beim Behandeln mit Zink und alkoh. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,71) im Rohr auf 140—150° (P., *G.* **30** II, 461). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 37,5—38°. Kp: 355°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-[4-Brom-phenyl]-4-methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol $C_{15}H_{12}N_3Br$ = $C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N$. *B.* Aus 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol beim Behandeln mit Bromwasser (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 457). Aus β-Oximino-α-[4-brom-phenylhydrazono]-α-phenyl-propan bei vorsichtigem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (P., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°.

2-[4-Jod-phenyl]-4-methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol $C_{15}H_{12}N_3I$ = $C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4I)\cdot N$. *B.* Aus 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol beim Erhitzen mit Jod und wenig Wasser im Rohr auf 200—210° (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 458). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,37) x-Nitro-[2-(4-nitro-phenyl)-4-methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol] (s. u.).

4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd $C_{15}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:O$ bezw. $C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ >O. *B.* Aus β-Oximino-α-phenylhydrazono-α-phenyl-propan durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform (PONZIO, *G.* **30** II, 460). — Nadeln (aus Petroläther). F: 83°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Petroläther, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Behandeln mit Zink und alkoh. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 140—150° zu 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol reduziert.

x-Nitro-[2-(4-nitro-phenyl)-4-methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol] $C_{15}H_{11}O_4N_5$ = $(O_2N)_2C_{15}H_{11}N_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol oder aus 2-[4-Jod-phenyl]-4-methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,37) (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 455, 458). — Prismen (aus Eisessig). F: 230—231°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig.

x-Nitro-[2-(4-nitro-phenyl)-4-methyl-5-phenyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd] $C_{15}H_{11}O_5N_5$ = $(O_2N)_2C_{15}H_{11}ON_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol-3(bezw. 3.4)-oxyd beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (PONZIO, *G.* **30** II, 462). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 260°.

x.x.x.x-Tetranitro-[4-methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol] $C_{15}H_9O_8N_7$ = $(O_2N)_4C_{15}H_9N_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2.5-diphenyl-1.2.3-triazol beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (PONZIO, ROSSI, *G.* **30** II, 456). — Gelbe Prismen (aus Eisessig und Aceton). F: 172°.

2. ***6.8-Dimethyl-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_9H_9N_3$, Formel I.

I. [Strukturformel: CH_3, N, N, N, CH_3] II. [Strukturformel: CH_3, N:O, N, N, CH_3]

6.8-Dimethyl-[benzo-1.2.3-triazin]-3-oxyd $C_9H_9ON_3$, Formel II. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741. — *B.* Aus 2-Amino-3.5-dimethyl-benzaldehyd-oxim bei Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 349). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 181,5—182,5° (B., W.). Leicht löslich in Alkohol (B., W.). Löslich in verd. Alkalilauge mit gelber Farbe, löslich in verd. Schwefelsäure, wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure bezw. Ammoniak wieder ausgefällt (B., W.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd und 2-Amino-3.5-dimethyl-benzaldehyd (B., W.). Gibt bei der Wasserdampf-Destillation der alkal. Lösung 2-Azido-3.5-dimethyl-benzaldehyd und geringe Mengen 2-Amino-3.5-dimethyl-benzaldehyd und 2-Azido-3.5-dimethyl-benzoesäure (B., DEMUTH, *B.* **34**, 1309, 1317). — Gibt beim Erhitzen mit α-Naphthylamin in Eisessig eine rote Färbung (B., W.).

3. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-α-pyridyl-pyrazol*** $C_9H_9N_3$, Formel III oder IV.

III. [Pyridinring (N)—$\overset{HC\text{——}C\cdot CH_3}{C\cdot NH\cdot N}$] IV. [Pyridinring (N)—$\overset{HC=C\cdot CH_3}{C:N\cdot NH}$]

1-Phenyl-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-α-pyridyl-pyrazol $C_{15}H_{13}N_3$, Formel V oder VI.

V. [Pyridinring (N)—$\overset{HC\text{——}C\cdot CH_3}{C\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$] VI. [Pyridinring (N)—$\overset{HC=C\cdot CH_3}{C:N\cdot N\cdot C_6H_5}$]

B. Aus 2-Acetoacetyl-pyridin (Bd. XXI, S. 428) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in verd. Salzsäure in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (MICKO, *M.* **17**, 448). —

Gelbliches Öl. Erstarrt nicht bei —20°. Kp_{15}: 215°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Mono-hydroxyäthylat $C_{17}H_{19}ON_3 = (HO)(C_2H_5)N_3C_{15}H_{13}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-α-pyridyl-pyrazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100—110° (MICKO, *M.* **17**, 449). — Chlorid. Zerfließliche Nadeln. — Jodid $C_{17}H_{18}N_3 \cdot I$. Hellcitronengelbe Blätter (aus Wasser). F: 181—183° (Zers.). — $2C_{17}H_{18}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelorangerote Krystalle (aus Salzsäure).

4. Stammkerne $C_{10}H_{11}N_3$.

1. ***3(bezw. 5)-β-Phenäthyl-1.2.4-triazol*** $C_{10}H_{11}N_3$ = HC⋯N / HN·N:C·$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. HC——N / N·NH·C·$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. HC——NH / N·N:C·$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

1-Phenyl-5-β-phenäthyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{15}N_3$ = HC——N / N·N(C_6H_5)·C·$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-chlor-5-[β-chlor-β-phenyl-äthyl]-1.2.4-triazol (s. u.) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° (CLEVE, *B.* **30**, 2436). — Zähflüssiges Öl. Kp_{45}: 340—350°. — $2C_{16}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (über H_2SO_4). Hellrotgelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180—190°.

1-Phenyl-3-chlor-5-[β-chlor-β-phenyl-äthyl]-1.2.4-triazol $C_{16}H_{13}N_3Cl_2$ = ClC——N / N·N(C_6H_5)·C·$CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-oxy-5-styryl-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180—200° (CLEVE, *B.* **30**, 2435). — Tafeln oder Nadeln. F: 112—113°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verdünnten und konzentrierten Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° 1-Phenyl-5-β-phenäthyl-1.2.4-triazol.

1-Phenyl-5-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-1.2.4-triazol $C_{16}H_{13}N_3Br_2$ = HC——N / N·N(C_6H_5)·C·CHBr·CHBr·C_6H_5. *B.* Aus 1-Phenyl-5-β-phenäthyl-1.2.4-triazol beim Einleiten von Bromdampf unter kurzem Erhitzen auf 140—150° (CLEVE, *B.* **30**, 2438). — Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazol (S. 72).

2. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-p-tolyl-1.2.4-triazol*** $C_{10}H_{11}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$C═N / HN·N:C·CH_3 bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$C——N / N·NH·C·CH_3 bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$C——NH / N·N:C·CH_3.

N-Acetyl-[3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-p-tolyl-1.2.4-triazol] $C_{12}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot N_3C_2(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem p-Toluylsäure-amid-hydrazon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 1878; *A.* **298**, 7). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N_3$.

1. Stammkerne $C_9H_7N_3$.

1. ***5-Phenyl-1.2.4-triazin*** $C_9H_7N_3$, Formel I.

I. [Ring: C_6H_5· am Triazinring mit N, N, N] II. [Ring: C_6H_5· am Triazinring mit N, N, N, ·Cl]

3-Chlor-5-phenyl-1.2.4-triazin $C_9H_6N_3Cl$, Formel II. *B.* Aus Acetophenon-azo-dichlormethylamin (Bd. VII, S. 673) bei der Einw. von kaltem Alkohol (WOLFF, LINDENHAYN, *B.* **36**, 4127). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Wird durch kalte Natronlauge zersetzt. Liefert beim Kochen mit verd. Kaliumcarbonat-Lösung 3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-triazin.

2. ***Diazo-2-methyl-indol*** $C_9H_7N_3$, Formel III oder IV, s. Bd. XXII, S. 441.

III. [Benzolring kondensiert mit C, N_2, N; >C·CH_3] IV. [Benzolring kondensiert mit C(:N_2), N; >C·CH_3]

2. **3(bezw. 5)-Styryl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_9N_3$ = $\begin{matrix} HC{=}{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-}{-}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-}{-}NH \\ N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} HC{-}{-}{-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von Bromdampf in 1-Phenyl-5-β-phenäthyl-1.2.4-triazol bei 160° (CLEVE, *B.* **30**, 2437). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 119—120° Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — $2C_{16}H_{13}N_3+2HCl+PtCl_4$. Gelbrote Blätter. — Pikrat $C_{16}H_{13}N_3+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 167°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. Stammkerne $C_{10}H_7N_3$.

1. *[Naphtho-2'.3':4.5-triazol]* [1]) $C_{10}H_7N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Naphthylendiamin-(2.3) bei der Einw. von Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung (FRIEDLAENDER, v. ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 765). Aus [Naphthylen-(2.3)]-dihydrazin beim Kochen mit 15%iger Salzsäure (FRANZEN, *J. pr.* [2] **76**, 217). — Nadeln (aus Wasser). F: 187° (F., v. Z.; FRA.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (F., v. Z.).

I. (Formel: Naphthalinring mit —N=N— / —NH— Triazolring) II. (Formel: =N—NH—N=)

2. *[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]* [1]) $C_{10}H_7N_3$, Formel III bezw. IV bezw. V.

1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{11}N_3$, Formel VI. *B.* Aus N^2-Phenylnaphthylendiamin-(1.2) bei der Einw. von Isoamylnitrit oder von Natriumnitrit und Eisessig (ZINCKE, CAMPBELL, *A.* **255**, 343, 347). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 149—150°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Salzsäure. — Liefert bei der Destillation 3.4-Benzo-carbazol (ULLMANN, *B.* **31**, 1697; *A.* **332**, 101).

III. (—N=N—, —NH—) IV. (=N—NH—N=) V. (—NH—N=N—) VI. (—N=N—, —N(C_6H_5)—)

2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (ZINCKE, *B.* **18**, 3136) oder beim Kochen mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2201). — Nadeln (aus Eisessig). F: 107—108° (Z.). Kp_{20}: 260—265° (M., E.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol (Z.).

(Formel: =N—N(C_6H_5)—N=)

2-[3-Nitro-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{10}O_2N_4$ = $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{N}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) bei der Einw. von Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 379). — Nadeln (aus Toluol). F: 223—224°.

2-[4-Nitro-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{10}O_2N_4$ = $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{N}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) bei der Einw. von Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 378). — Nadeln (aus Toluol). F: 236°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Essigsäure und Toluol.

3-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Sulfat des N^1-Phenyl-naphthylendiamins-(1.2) bei der Einw. von Amylnitrit in Alkohol (NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1381). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77°. Sehr leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther. Die Lösung in Ligroin fluoresciert. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

(Formel: —N(C_6H_5)—N=N—)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3-Methyl-1-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{17}H_{15}ON_3$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A*. **515** [1935], 119. — *B*. Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] durch Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (ZINCKE, CAMPBELL, *A*. **255**, 345). — Chlorid $C_{17}H_{14}N_3\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 183° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_3\cdot Cl + ICl$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 138—139°. — Jodid $C_{17}H_{14}N_3\cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. — Perjodid. Rotbraune Nadeln. F: 127°. — $2C_{17}H_{14}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 250—251°. Schwer löslich in heißem Alkohol und in Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

I. —N(CH3)(OH)—N(C6H5)>N   II. —N(CH3)—N(C6H5)(OH)>N

3-Äthyl-1-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A*. **515** [1935], 119. — *B*. Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] durch Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (ZINCKE, CAMPBELL, *A*. **255**, 346). — Chlorid $C_{18}H_{16}N_3\cdot Cl$. Nadeln. F: 212° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther. — Verbindung des Chlorids mit Jodchlorid. Dunkelgelbe Blättchen. F: 174—176°. Schwer löslich in Alkohol. — Jodid $C_{18}H_{16}N_3\cdot I$. Nadeln. F: 192° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — Perjodid. Braune Blättchen. F: 113°. — $2C_{18}H_{16}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 264°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

—N(C2H5)(OH)—N(C6H5)>N

1.2-Diphenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *B*. **28**, 328. — *B*. Das Dichromat entsteht aus 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in siedender essigsaurer Lösung (ZINCKE, LAWSON, *B*. **20**, 1174). — Beim Erwärmen der Base mit Wasser oder des Chlorids mit Kalilauge erhält man 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) und eine Verbindung $C_{22}H_{15}ON_3$ (s. u.) (Z., *B*. **23**, 1322; **28**, 332). Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in wäßr. Lösung 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) (Z., *B*. **23**, 1323). Die Salze fluorescieren in wäßriger und alkoholischer Lösung grün und schmecken bitter (Z., *B*. **20**, 1175). — Salze: Z., *B*. **20**, 1175. — Chlorid $C_{22}H_{16}N_3\cdot Cl$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Sulfat $C_{22}H_{16}N_3\cdot SO_4H$. Prismen und Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Löslich in heißer Essigsäure, sehr schwer löslich in Wasser. Wird am Licht bräunlich. — Nitrat $C_{22}H_{16}N_3\cdot NO_3$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 243°. Sehr schwer löslich in Wasser.

—N>N(C6H5)·OH —N(C6H5)

Verbindung $C_{22}H_{15}ON_3$. *B*. Aus 1.2-Diphenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumchlorid] durch Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad (ZINCKE, *B*. **23**, 1322; **28**, 332). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 215—217° (Z., *B*. **23**, 1322). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Benzol; die verd. Lösungen in Alkohol oder Benzol fluorescieren grün (Z., *B*. **23**, 1323). — $C_{22}H_{15}ON_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln (Z., *B*. **23**, 1323).

1-p-Tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B*. Aus N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) bei der Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure (ULLMANN, *B*. **31**, 1698; *A*. **332**, 103). — Krystalle (aus Eisessig). F: 145°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. — Liefert bei der Destillation 6-Methyl-3.4-benzo-carbazol.

N>N —N(C6H4·CH3)

2-Phenyl-1-p-tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B*. Das chromsaure Salz entsteht aus 1-Benzolazo-N-p-tolyl-naphthylamin-(2) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung bei 25—30° (MATTHES, *B*. **23**, 1328). — Nitrat $C_{23}H_{18}N_3\cdot NO_3$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt nicht bis 320°. — $C_{23}H_{18}N_3\cdot Cl + SnCl_2$. Gelbliche Nadeln. Färbt sich bei 180° braunrot; F: 205—206°. — $2C_{23}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{23}H_{18}N_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 206—207°.

—N>N(C6H5)·OH —N(C6H4·CH3)

1-Phenyl-2-p-tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B*. Das chromsaure Salz entsteht aus 1-p-Toluolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) durch Oxydation mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung bei 40—45°

—N>N(C6H4·CH3)·OH —N(C6H5)

(MATTHES, *B.* **23**, 1326). — Nitrat $C_{23}H_{18}N_3\cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 140° rötlich; F: 284—285°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — $C_{23}H_{18}N_3\cdot Cl + HgCl_2$. Niederschlag. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $C_{23}H_{18}N_3\cdot Cl + SnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei ca. 145° rotbraun; F: 175—176°. — $2C_{23}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher, körniger Niederschlag. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Pikrat $C_{23}H_{18}N_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 238—239°. Schwer löslich in Wasser und Eisessig, leichter in heißem Alkohol.

2-Phenyl-1-α-naphthyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das chromsaure Salz entsteht aus [Naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (MATTHES, *B.* **23**, 1330). — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3\cdot NO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 245—250° (Zers.). — $2C_{26}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Graugelbe Körner.

[Formel: $C_{10}H_6$-Ring mit N und $N(C_{10}H_7)$ ⟩ $N(C_6H_5)\cdot OH$]

1-Phenyl-2-α-naphthyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das chromsaure Salz entsteht aus 1-α-Naphthalinazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig (MATTHES, *B.* **23**, 1331). — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3\cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 320°. — $2C_{26}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Krystallkörner (aus Alkohol oder Essigsäure). — Pikrat $C_{26}H_{18}N_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 270—271°.

[Formel: N und $N(C_6H_5)$ ⟩ $N(C_{10}H_7)\cdot OH$]

2-β-Naphthyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) beim Kochen mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2202). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, leichter in Eisessig.

[Formel: =N, =N ⟩ $N\cdot C_{10}H_7$]

1-Phenyl-2-β-naphthyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das chromsaure Salz entsteht aus 1-β-Naphthalinazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung bei 25—30° (MATTHES, *B.* **23**, 1332). — Nitrat $C_{26}H_{18}N_3\cdot NO_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 320°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{26}H_{18}N_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

[Formel: N und $N(C_6H_5)$ ⟩ $N(C_{10}H_7)\cdot OH$]

2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{11}ON_3$, Formel I. *B.* Aus [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol beim Erwärmen mit Bleidioxyd und Natronlauge auf dem Wasserbad (ZINCKE, *B.* **18**, 3137). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 140°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol. Leicht löslich in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure eine bei 215—220°, bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung eine bei 198—200° schmelzende Verbindung.

I. [Formel: =N, =N ⟩ $N\cdot C_6H_4\cdot OH$]

2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{11}ON_3$, Formel I. *B.* Aus [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol durch Erwärmen mit Bleidioxyd und Natronlauge auf dem Wasserbad (ZINCKE, *B.* **18**, 3138). — Nadeln oder Spieße (aus Eisessig). F: 198—199°. Löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol.

2-[4-Acetoxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{18}H_{13}O_2N_3 = C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{N}{}}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *B.* **18**, 3138). — Blättchen. F: 164—165°.

1-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{17}O_3N_3$, Formel II bezw. desmotrope Form. *B.* Das Anhydrid entsteht aus Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] durch Erwärmen mit Kaliumdichromat auf dem Wasserbad und nachfolgendes Kochen mit Ammoniak (MARSHALL, *B.* **28**, 340). — Anhydrid $C_{23}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_6<\overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}}>\overset{+}{N}\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Krystalle mit $2H_2O$. Liefert bei der Reduktion Benzoe-

II. [Formel: N und $N(C_6H_5)$ ⟩ $N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

säure-⟨2 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)]. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. — Chlorid $C_{23}H_{16}O_2N_3 \cdot Cl$. Blättchen.

1-Phenyl-2-[3-carboxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{17}O_3N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Anhydrid entsteht aus Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] durch Erwärmen mit Kaliumdichromat auf dem Wasserbad und nachfolgendes Kochen mit Ammoniak (MARSHALL, *B.* **28**, 338). — Anhydrid $C_{23}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_6{<}^{N=\!=\!=\overset{+}{N}\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O}_{N(C_6H_5)}$. Gelbstichige Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). — Chlorid $C_{23}H_{16}O_2N_3 \cdot Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser).

1-Phenyl-2-[4-carboxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{17}O_3N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Anhydrid entsteht aus Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] durch Erwärmen mit Kaliumdichromat auf dem Wasserbad und nachfolgendes Kochen mit Ammoniak (MARSHALL, *B.* **28**, 338). — Anhydrid $C_{23}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_6{<}^{N=\!=\!=\overset{+}{N}\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O}_{N(C_6H_5)}$. Gelbliche Prismen mit $3H_2O$ (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser. — Chlorid $C_{23}H_{16}O_2N_3 \cdot Cl$. Gelbliche Nadeln oder Blätter (aus Wasser oder Alkohol).

2-[4-Sulfo-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{16}H_{11}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid in alkal. Lösung (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2375). — Nadeln. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 210° 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]. — $KC_{16}H_{10}O_3N_3S$. Blättchen (aus Wasser). Sehr hygroskopisch.

$N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

1-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{10}H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(1)-oxims-(2) bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure (HARDEN, OKELL, *Pr. chem. Soc.* No. 230; vgl. H., *A.* **255**, 159). — Krystallisiert mit $1H_2O$ (H., O.). Zersetzt sich heftig bei 222° (H., O.). Bildet ein Natrium-, Kalium- und Bariumsalz (H., O.). Liefert ein bei 109° schmelzendes Acetat (H., O.). — $AgC_{10}H_6ON_3$.

N(OH) N N

3-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{10}H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Naphthochinon-(1.2)-nitrosimid-(2)-oxims-(1) bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure (HARDEN, OKELL, *Pr. chem. Soc.* No. 230; vgl. ILINSKI, *B.* **19**, 346). — Nadeln (aus Wasser). F: 244° (I.); zersetzt sich bei 245° (H., O.).

N(OH) N N

3. ***1.4-Azimino-naphthalin*** $C_{10}H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. Als Derivate dieser Verbindung sind die Anhydro-p-amino-diazo-Verbindungen aufgefaßt worden. Diese sind bei Amino-diazo-Verbindungen, Bd. XVI, S. 610 abgehandelt.

N N NH

4. ***1.8-Azimino-naphthalin, 1.2.3-Triaza-perinaphthinden*** $C_{10}H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus schwefelsaurem Naphthylendiamin-(1.8) bei der Einw. von Kaliumnitrit (DE AGUIAR, *B.* **7**, 315; vgl. SACHS, *A.* **365**, 59). — Rote Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in warmem Benzol, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (DE A.). — Liefert bei der Einw. von Salzsäure in Gegenwart von Kupfer 8-Chlor-naphthylamin-(1) (BASF, D.R.P. 147852; *C.* **1904** I, 132; *Frdl.* **7**, 131).

N N NH

1.8-Benzolsulfonylazimino-naphthalin $C_{16}H_{11}O_2N_3S = C_{10}H_6N_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 5; **93**, 607. — *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.8) durch Diazotieren mit Natriumnitrit in Salzsäure + Essigsäure bei —10° und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Natriumacetat-Lösung (M., M., *Soc.* **89**, 10). — Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (M., M., *Soc.* **89**, 10). Unlöslich in Alkohol und Wasser (M., M., *Soc.* **89**, 10). — Färbt sich am Licht braun (M., M., *Soc.* **89**, 10). Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure N-Benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)-diazoniumchlorid-(8) (M., M., *Soc.* **89**, 11).

5. ***2.3-Diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 2.3-Diaza-6.7-benzo-indolizin*** („Naphtriazol") $C_{10}H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1892). Das Nitrat entsteht aus 1-Mercapto-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin durch Erwärmen mit verd. Salpetersäure (M., M., *B.* **33**, 1891). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther und Aceton. — $2C_{10}H_7N_3 + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Krystallpulver. Wird bei ca. 300° schwarz. Sehr schwer löslich. — $C_{10}H_7N_3 + HNO_3$. Krystalle. F: 202°. — $C_{10}H_7N_3 + AgNO_3$. Krystalle. F: 239° (Zers.). Löslich in heißem Wasser. — $2C_{10}H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 323°. Schwer löslich.

2. **2.3-Dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** [1]) $C_{11}H_9N_3$, Formel I bezw. II (R = H).

2-Phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{17}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II (R = C_6H_5), ist als 3-Anilino-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 208) erkannt worden.

3. **3-Methyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** [1]) $C_{12}H_{11}N_3$, Formel III bezw. IV (R = H).

2-Phenyl-3-methyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{18}H_{15}N_3$, Formel III bezw. IV (R = C_6H_5), ist als 3-Anilino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 213) erkannt worden.

4. **3-Äthyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** [1]) $C_{13}H_{13}N_3$, Formel V bezw. VI (R = H).

2-Phenyl-3-äthyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{19}H_{17}N_3$, Formel V bezw. VI (R = C_6H_5), ist als 3-Anilino-2-äthyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 217) erkannt worden.

5. **3-n-Hexyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]** [1]) $C_{17}H_{21}N_3$, Formel VII bezw. VIII (R = H).

2-Phenyl-3-n-hexyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{23}H_{25}N_3$, Formel VII bezw. VIII (R = C_6H_5), ist als 3-Anilino-2-n-hexyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 222) erkannt worden.

J. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. Stammkerne $C_{12}H_9N_3$.

1. ***5(bezw. 6)-Phenyl-benztriazol*** $C_{12}H_9N_3$, Formel IX bezw. X bezw. XI.

1.6-Diphenyl-benztriazol $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-anilino-diphenyl bei der Einw. von salpetriger Säure (DZIURZYŃSKI, *C.* **1908** II, 948). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. ***4.4'-Azimino-diphenyl*** $C_{12}H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. Als Derivate dieser Verbindung sind die Anhydro-p-amino-diazo-Verbindungen aufgefaßt worden. Diese sind bei Amino-diazo-Verbindungen, Bd. XVI, S. 610, 611 abgehandelt.

HN· ·N
N

3. ***5 - Phenyl - [pyridino - 2'.3' : 3.4-pyrazol]*** [1]) $C_{12}H_9N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus dem Hydrojodid des 2.5-Diphenyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazols] durch Kochen mit Permanganat-Lösung (ORTOLEVA, *G.* **36** I, 474; **37** II, 76; *R. A. L.* [5] **16** I, 879). — Prismen (aus Petroläther). F: 76—78°, manchmal auch 80—82° (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 879; *G.* **37** II, 77). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in siedendem Wasser; löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 879; *G.* **37** II, 77). Aus der Lösung in warmer konzentrierter Salpetersäure scheiden sich bei 64° schmelzende Nadeln ab (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 879; *G.* **37** II, 77). — Versetzt man die alkoh. Lösung mit Natrium und säuert dann mit Salzsäure an, so entsteht auf Zusatz von Kaliumdichromat eine grünblaue Färbung (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 879; *G.* **37** II, 77). Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid eine Verbindung $C_{14}H_{14}N_3I$ vom Schmelzpunkt 189—190°, bei der Einw. von Acetylchlorid in Äther eine Verbindung $C_{14}H_{12}ON_3Cl$ (F: 183—185°), von Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{26}H_{19}O_2N_3Cl_2$ (F: 185—187°) (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 882, 883; *G.* **37** II, 80). — Salze: O., *R. A. L.* [5] **16** I, 880; *G.* **37** II, 77. — $C_{12}H_9N_3 + HCl$. Nadeln. F: 181—182°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_{12}H_9N_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O$. F: 185° [2]). — $2C_{12}H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Rötliches Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. Geht beim Erhitzen auf 180—200° in eine gelbe Verbindung $(C_{12}H_8N_3)_2PtCl_2$ über. — Pikrat $C_{12}H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 160—161°. Löslich in siedendem Wasser.

I. —C(C₆H₅)—N, N—NH II. C(C₆H₅), N, N·NH

2.5-Diphenyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol] $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Benzal-phenylhydrazin beim Behandeln mit Jod in Pyridin und Alkohol auf dem Wasserbad (ORTOLEVA, *G.* **33** II, 51; **36** I, 473; **37** II, 72; *R. A. L.* [5] **16** I, 875). — Das Hydrojodid liefert bei der Einw. von Permanganat in siedender wäßriger Lösung 5-Phenyl-[pyridino-2'.3':3.4-pyrazol], in schwefelsaurer Lösung 2-Anilino-pyridin-carbonsäure-(3) (?) (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 876, 879, 883; *G.* **37** II, 73, 76, 80). — $C_{18}H_{13}N_3 + HBr + 2Br$. Rote Nadeln. F: 161—162° (aus Eisessig), 147—148° (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 878; *G.* **37** II, 75). — $C_{18}H_{13}N_3 + HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 265—267°; löslich in Wasser, warmem Alkohol und siedendem Eisessig (O., *G.* **33** II, 55; **36** I, 473; **37** II, 74; *R. A. L.* [5] **16** I, 877). — $C_{18}H_{13}N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 214—215° (O., *G.* **33** II, 57; **36** I, 475; **37** II, 75; *R. A. L.* [5] **16** I, 877). — $C_{18}H_{13}N_3 + HCl + 3HgCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 219—220° (O., *G.* **33** II, 57; **36** I, 475). — $C_{18}H_{13}N_3 + HI + 3HgCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 202—204° (O., *G.* **33** II, 56; **37** II, 75; *R. A. L.* [5] **16** I, 877). — $2C_{18}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 238—239° (Zers.) (O., *G.* **33** II, 57; **36** I, 475; **37** II, 75; *R. A. L.* [5] **16** I, 877). — $C_{18}H_{13}N_3 + HI + PtCl_4$. F: 224—226° (O., *G.* **33** II, 58; **36** I, 475; **37** II, 75; *R. A. L.* [5] **16** I, 877). — Pikrat $C_{18}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 185—187° (O., *G.* **37** II, 76; *R. A. L.* [5] **16** I, 878).

—C(C₆H₅)—N, N —N(C₆H₅)

2. Stammkerne $C_{13}H_{11}N_3$.

1. ***3(bezw. 5) - Methyl - 5(bezw. 3) - β - naphthyl - 1.2.4 - triazol*** $C_{13}H_{11}N_3$ = $C_{10}H_7 \cdot C{=}N$ / $HN \cdot N{:}C \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C{-}N$ / $N \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C{-}NH$ / $N \cdot N{:}C \cdot CH_3$.

Acetylderivat $C_{15}H_{13}ON_3 = C_{13}H_{10}N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthoesäure-imid-hydrazid durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 1881; *A.* **298**, 37; GOLDSTEIN, CHASTELLAIN, *Helv.* 17 [1934], 1485). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (P.; G., CH.).

2. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-[chinolyl-(4)]-pyrazol*** $C_{13}H_{11}N_3$. Formel III bezw. IV.

III. HC—C·CH₃, N, C·NH·N IV. HC=C·CH₃, N, C:N·NH

1 - Phenyl - 3(oder 5) - methyl - 5(oder 3) - [chinolyl - (4)] - pyrazol $C_{19}H_{15}N_3$ = $HC{-}C \cdot CH_3$ / $NC_9H_6 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ oder $HC{-}C \cdot CH_3$ / $NC_9H_6 \cdot C{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Acetoacetyl-chinolin bei

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Es wurden auch die Schmelzpunkte 198—200° und 145—148° für Quecksilberchlorid-Doppelsalze beobachtet.

der Einw. von Phenylhydrazin (WEIDEL, *M.* **17**, 408). — Krystalle (aus Ligroin). Triklinpinakoidal (HEBERDEY; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 773). F: 120° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin in der Wärme, fast unlöslich in Wasser.

3. Stammkerne $C_{14}H_{13}N_3$.

1. ***3.5 - Diphenyl - Δ^2(bezw. Δ^3) - 1.2.4 - triazolin, N.N' - Benzal - benzamidrazon***[1] $C_{14}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C=N \\ HN\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzhydrazid-imid (Bd. IX, S. 328) bei der Einw. von Kalilauge und Luft (PINNER, *B.* **30**, 1876; *A.* **297**, 239, 240, 266). — Graugelbliche Blätter (aus verd. Alkohol). F: 137° (P., *B.* **30**, 1877; vgl. P., *A.* **297**, 269). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit 10—12%iger Salzsäure zuerst auf 100°, dann auf 150°, Benzaldehyd, Benzaldazin und Benzoesäure. — $C_{14}H_{13}N_3 + HCl$. Krystallkörner. F: 220°; zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{13}N_3 + HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln. F: 98° (Zers.).

Diacetylderivat $C_{18}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C=N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.5-Diphenyl-$\Delta^2$(bezw. Δ^3)-1.2.4-triazolin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 1877; *A.* **297**, 268). — Prismen (aus Ligroin). F: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, unlöslich in Wasser.

2. ***7-Methyl-3-phenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]*** $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II (R=H).

I. [Strukturformel: CH_3-Benzoring, N, CH·C_6H_5, N, N·R]
II. [Strukturformel: CH_3-Benzoring, N, CH·C_6H_5, N, N·R]

2-p-Tolyl-7-methyl-3-phenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{19}N_3$, Formel I bezw. II (R = $C_6H_4\cdot CH_3$), ist als 1-p-Toluidino-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol (Bd. XXIII, S. 242) erkannt worden.

3. ***2.2'-Azo-dibenzylamin*** $C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. [Strukturformel: zwei Benzolringe verbunden durch $CH_2\cdot NH\cdot CH_2$ und N:N]

N-Phenyl-2.2'-azo-dibenzylamin, o-Azodibenzylanilin $C_{20}H_{17}N_3$ = $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2 \\ N:N \end{matrix} C_6H_4$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Nitrobenzol bestimmt (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3579). — *B.* Aus Bis-[2-nitro-benzyl]-anilin in Toluol durch Erwärmen mit alkoholisch-alkalischer Zinnchlorür-Lösung (L., M., *B.* **25**, 3578). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 226°. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in kaltem Benzol.

N-p-Tolyl-2.2'-azo-dibenzylamin, o-Azodibenzyl-p-toluidin $C_{21}H_{19}N_3$ = $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ N:N \end{matrix} C_6H_4$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (LELLMANN, MAYER, *B.* **25**, 3579). — *B.* Aus p-Tolyl-bis-[2-nitro-benzyl]-amin in Toluol durch Erwärmen mit alkoholisch-alkalischer Zinnchlorür-Lösung (L., M., *B.* **25**, 3579). — F: 211°.

4. 3.5-Di-p-tolyl-Δ^2(bezw. Δ^3)-1.2.4-triazolin $C_{16}H_{17}N_3$ =

$\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC—NH \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C=N \\ HN\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus p-Toluylsäure-imid-hydrazid (Bd. IX, S. 495) bei der Einw. von Kalilauge und Luft (PINNER, *B.* **27**, 3290; *A.* **298**, 18). — Nadeln. F: 161°. — $C_{16}H_{17}N_3 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 254°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat. F: 155°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{17}N_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Schuppen. F: 148° (Zers.).

Diacetylderivat $C_{20}H_{21}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC—N\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C=N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.5-Di-p-tolyl-Δ^2(bezw. Δ^3)-1.2.4-triazolin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 3290; *A.* **298**, 19). — Nadeln (aus Essigester). F: 117°.

[1] Zur Bezeichnung Benzamidrazon vgl. Bd. IX, S. 328.

K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N_3$.

1. 3-Phenyl-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{13}H_9N_3$, nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von konz. Schwefelsäure in eine Lösung von Formazylbenzol (Bd. XVI, S. 17) in Eisessig und anschließenden Erwärmen (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1691). Aus Formazylbenzol-IIp-sulfonsäure (Bd. XVI, S. 19) oder Formazylbenzol-IIIp-sulfonsäure (Bd. XVI, S. 277) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure + Eisessig (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 748). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 123° (v. P.; F., SCH.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (v. P.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (v. P.).

2. Stammkerne $C_{14}H_{11}N_3$.

1. ***4.5-Diphenyl-1.2.3-triazol*** $C_{14}H_{11}N_3$ = $C_6H_5\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $HN\cdot N{:}N$ bezw. $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Aus 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (S. 80) durch Einw. von nitrosen Gasen in kaltem Äther oder beim Übergießen mit Amylnitrit (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., MÜNCH, KIND, *J. pr.* [2] **70**, 440; vgl. ST., *J. pr.* [2] **78**, 545). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139° (ST., M., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser; löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen in der Wärme (ST., M., K.). — $AgC_{14}H_{10}N_3$. Lichtempfindliches Pulver (ST., M., K.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Salpetersäure, schwer in Ammoniak.

2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol, Triphenylosotriazol $C_{20}H_{15}N_3$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus Benzil-mono-phenylhydrazon beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid im Rohr auf 120—200° (AUWERS, SIEGFELD, *B.* **25**, 2599; **26**, 793). Beim Aufkochen von Benzil-oxim-phenylhydrazon mit überschüssigem Acetanhydrid (AU., S., *B.* **26**, 793). Neben anderen Produkten beim Schütteln von α-Benzilosazon (Bd. XV, S. 173) mit konz. Schwefelsäure (INGLE, MANN, *Soc.* **67**, 614). Aus β-Benzilosazon bei der Destillation sowie bei andauerndem Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 200—210° (AU., v. MEYER, *B.* **21**, 2806) oder bei 7—8-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 135° (BILTZ, WEISS, *B.* **35**, 3519). Aus 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol-1.5-oxyd durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,71) im Rohr auf 140° oder durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (PONZIO, *G.* **30** II, 463). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122° (AU., M.; B., W.), 120° bis 121° (P.; I., M.). Destilliert unzersetzt (AU., M.). — Bei längerer Einw. von Brom in Chloroform entsteht eine Tribrom-Verbindung (s. u.) (B., W.). Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure + Eisessig 2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (B., W.). Bei Einw. von konz. Salpeterschwefelsäure in der Kälte entsteht eine Trinitro-Verbindung (s. u.) (B., W.), bei Zimmertemperatur eine Hexanitro-Verbindung (s. u.) (PONZIO, *G.* **30** II, 464).

Tribromderivat $C_{20}H_{12}N_3Br_3$. *B.* Aus Triphenylosotriazol bei längerer Einw. von Brom in Chloroform (BILTZ, WEISS, *B.* **35**, 3520). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 193° bis 194°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

Trinitroderivat $C_{20}H_{12}O_6N_6 = N_3C_{20}H_{12}(NO_2)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Triphenylosotriazol in ein gekühltes Gemisch aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (BILTZ, WEISS, *B.* **35**, 3521). — Krystalle (aus Eisessig). F: 285—286°.

Hexanitroderivat $C_{20}H_9O_{12}N_9 = N_3C_{20}H_9(NO_2)_6$. *B.* Aus Triphenylosotriazol in Salpetersäure (D: 1,52) beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure (PONZIO, *G.* **30** II, 464). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 205—206°.

2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol, N-[4-Nitro-phenyl]-C.C-diphenyl-osotriazol $C_{20}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$. *B.* Aus Benzil-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] bei mehrstündigem Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 195—200° (BILTZ, WEISS, *B.* **35**, 3522). Beim Kochen einer Lösung von Triphenylosotriazol in Eisessig mit konz. Salpetersäure (B., W.). — Nadeln oder gelbliche Rhomboeder (aus Alkohol). F: 160—162°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd $C_{20}H_{15}ON_3$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $O{:}N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$ / $O{<}N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus Benzil-oxim-phenylhydrazon

durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd (PONZIO, *G.* **30** II, 462). — Nadeln (aus Aceton). F: 169°. Zeigt keine basischen Eigenschaften. — Wird durch Reduktionsmittel in 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol verwandelt.

2-[4-Carboxy-phenyl]-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol, N-[4-Carboxy-phenyl]-C.C-diphenyl-osotriazol $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot C_6H_5$ / $N \cdot N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot N$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (AUWERS, CLOS, *B.* **27**, 1137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 258°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

Äthylester $C_{23}H_{19}O_2N_3$ = $(C_6H_5)_2C_2N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzil-mono-[4-carboxy-phenylhydrazon] bei 16—20-stdg. Erhitzen mit alkoh. Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung im Rohr auf 100° (AUWERS, CLOS, *B.* **27**, 1136). Bei 12-stdg. Erhitzen von Benzil-oxim-[4-carboxy-phenylhydrazon] mit Alkohol und wenig konz. Salzsäure im Rohr auf 140° (AU., CL.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5 \cdot C$═$C \cdot C_6H_5$ / $H_2N \cdot N \cdot N{:}N$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **78**, 545; *B.* **59** [1926], 1743. — *B.* Aus 2.3-Dibenzoyl-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin (Syst. No. 4026) bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ST., MÜNCH, KIND, *J. pr.* [2] **70**, 437; ST., *J. pr.* [2] **78**, 545). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (ST., M., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, schwer in heißem Wasser (ST., M., K.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung (ST., M., K.). Beim Behandeln mit überschüssigem Bromwasser in heißer alkoholischer Lösung entsteht unter Entwicklung von Stickstoff hochschmelzendes α.α'-Dibrom-stilben (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., M., K., *J. pr.* [2] **70**, 439). Liefert beim Behandeln mit nitrosen Gasen oder Amylnitrit 4.5-Diphenyl-1.2.3-triazol (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., M., K.). Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung 1-Benzalamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., M., K., *J. pr.* [2] **70**, 439; ST., *J. pr.* [2] **78**, 546). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda entsteht 1-Dibenzoylamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (ST., *J. pr.* [2] **78**, 545). — Silbersalz. *B.* Aus 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol und Silbernitrat in Gegenwart von Natriumäthylat (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., M., K., *J. pr.* [2] **70**, 438). Braunes Pulver. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber und Entstehung einer nicht näher untersuchten Verbindung vom Schmelzpunkt 75—85° (ST., M., K.). — $C_{14}H_{12}N_4 + HCl$. Krystallpulver. F: 183—185° (ST., M., K., *J. pr.* [2] **70**, 438). Beim Umkrystallisieren aus Wasser wird 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol regeneriert (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., M., K.).

1-Benzalamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{21}H_{16}N_4$ = $C_6H_5 \cdot C$═$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot N \cdot N{:}N$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **78**, 545; *B.* **59** [1926], 2743. — *B.* Aus 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol beim Schütteln mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., MÜNCH, KIND, *J. pr.* [2] **70**, 439; vgl. ST., *J. pr.* [2] **78**, 546). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (ST., M., K.). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme (ST., M., K.).

1-Benzamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{21}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5 \cdot C$═$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot N{:}N$. *B.* Aus 2.3-Dibenzoyl-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin (Syst. No. 4026) bei $1^1/_2$-tägigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 471; ST., MÜNCH, KIND, *J. pr.* [2] **70**, 435; vgl. ST., *J. pr.* [2] **78**, 545; *B.* **59** [1926], 1743). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248° (ST., M., K.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser; löslich in verd. Natronlauge und Ammoniak (ST., M., K.). — $AgC_{21}H_{15}ON_4$. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (ST., M., K.). — $ClHgC_{21}H_{15}ON_4$. Pulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (ST., M., K.).

1-Dibenzoylamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{28}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot C$═$C \cdot C_6H_5$ / $(C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot N \cdot N{:}N$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Soda auf 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol oder auf 1-Benzamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **78**, 545; vgl. ST., *B.* **59** [1926], 1743). Aus 2.3-Dibenzoyl-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin (Syst. No. 4026) beim Erhitzen auf 190° (ST., *J. pr.* [2] **78**, 545). — F: 151°.

2. ***3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol*** $C_{14}H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzoylhydrazin auf 200—260° (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1188, 1190; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 466; vgl. STO., *J. pr.* [2] **69**, 154) sowie beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, Phosphorpentasulfid (STO., KIND, *J. pr.* [2] **70**, 423, 424) oder Phosphorpentachlorid (STO., WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 12). In geringer Menge beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin auf 280—300° (PELLIZZARI, *R. A. L.* [5] **8** I, 328) oder in besserer Ausbeute beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 300° (STO., *B.* **32**, 798; *J. pr.* [2] **69**, 160). Beim Erhitzen von N-[α-Imino-benzyl]-N'-benzoyl-hydrazin auf 120° (PINNER, *B.* **27**, 993; *A.* **297**, 246, 255). Aus N.N'-Bis-[α-imino-benzyl]-hydrazin beim Aufbewahren mit verd. Säuren (P., *B.* **27**, 997; *A.* **297**, 250), ebenso beim Kochen mit Eisessig (P., *A.* **297**, 255) sowie bei kurzem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (P., *A.* **297**, 251). Durch Einw. von verd. Salzsäure auf Benzalbenzhydrazidoxim (Bd. IX, S. 330) in kaltem Alkohol (WIELAND, *B.* **42**, 4203). Bei 6-stdg. Erhitzen von Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 290). Aus 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure (P., *B.* **27**, 1006; *A.* **297**, 255; vgl. STO., *J. pr.* [2] **75**, 416). Bei vorsichtigem Erhitzen von Benzenyltetrazotsäure (5-Phenyl-tetrazol) auf ca. 220° (LOSSEN, STATIUS, *A.* **298**, 97). Bei der Einw. von Zinkstaub in siedendem Eisessig oder von Natrium in siedendem Alkohol auf 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) (P., *B.* **27**, 1003; *A.* **297**, 255). — Prismen oder Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 192° (P., *A.* **297**, 256; WIEL.), 190° (STO., *J. pr.* [2] **69**, 160). Siedet gegen 280° unter Zersetzung (P., *B.* **27**, 998; *A.* **297**, 256). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren (P., *B.* **27**, 997; Lo., ST.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1(oder 4)-Acetyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (P., *B.* **27**, 998; *A.* **297**, 256). — $AgC_{14}H_{10}N_3+C_{14}H_{11}N_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Erweicht bei 140° und zersetzt sich bei etwa 170° (P., *A.* **297**, 257). — $AgC_{14}H_{10}N_3$. Krystallkörner. Schmilzt und zersetzt sich oberhalb 250°. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (P., *A.* **297**, 257).

1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 153). — *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzonitril und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (E.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Ligroin, Petroläther und Pyridin. — Sehr beständig gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln sowie Säuren und Alkalilaugen. — $C_{20}H_{15}N_3+HCl$. Pulver. F: 169° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser oder durch Alkohol hydrolysiert.

1-[2-Chlor-phenyl]-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten bei 8-tägiger Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus 2-Chlorphenylhydrazin und Benzonitril in siedendem Benzol (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 493). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. — Pikrat. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei etwa 190°.

1-[4-Chlor-phenyl]-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{14}N_3Cl$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei mehrtägiger Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus 4-Chlor-phenylhydrazin mit Benzonitril in siedendem Benzol (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 499). — Hellgelbe Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin mit überschüssigem Anilin in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf Schmelztemperatur (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89** [1914], 312; B., *J. pr.* [2] **89**, 552; vgl. PELLIZZARI, ALCIATORE, *R. A. L.* [5] **10** I, 451, 453). Bei allmählichem Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Benzanilid auf 290—300° (P., ALC., *R. A. L.* [5] **10** I, 451). Durch Erhitzen von Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit 4 Mol Anilin auf 170° (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 292° (unkorr.) (ST., TH.; vgl. B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (P., ALC.; ST., TH.). Unzersetzt flüchtig (ST., TH.). — $C_{20}H_{15}N_3+HCl$. Krystalle (P., ALC.; ST., TH.).

1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol-mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2C_2N_3(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol bei 4-stdg. Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 150°; die freie Base entsteht beim Lösen in verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Versetzen mit Natronlauge (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 157). — Krystallkörner mit 1 Mol C_6H_6 (aus Benzol). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — Jodid. Krystallkörner (aus Benzol). — $2C_{21}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarben. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure.

1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol-mono-hydroxyäthylat $C_{22}H_{21}ON_3 = (C_6H_5)_2C_2N_3(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol bei 4-stdg. Erhitzen mit Äthyljodid und Äthylalkohol im Rohr auf 150° (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 156). — Jodid $C_{22}H_{20}N_3\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 145°. Löslich in heißem Wasser. — $2C_{22}H_{20}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure.

1-[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{16}N_3Cl = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 4-Chlor-2-methyl-phenylhydrazin und Benzonitril in siedendem Benzol bei Einw. von Natrium (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 502). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 103—104°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in heißem Ligroin.

4-o-Tolyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{17}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin und o-Toluidin beim Erhitzen auf 200° (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 292). — Schuppen (aus Alkohol). F: 184°. Schwer löslich in Wasser und Äther. — Silbersalz. Nadeln. F: 278° (Zers.).

1-p-Tolyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{17}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei längerer Einw. von Natrium auf eine Lösung von p-Tolylhydrazin und Benzonitril in warmem Benzol, neben anderen Produkten (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Ligroin. — Wird in Eisessig-Lösung durch Chromtrioxyd langsam und in konz. Schwefelsäure durch Kaliumdichromat schnell zu einer Säure oxydiert.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{19}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 490). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°.

4-[x.x-Dimethyl-phenyl]-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{19}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin und einem nicht näher bezeichneten Xylidin beim Erhitzen auf 200° (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser und Äther.

1-β-Naphthyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{24}H_{17}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und 2 Mol Benzonitril durch Einw. von Natrium in Benzol (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

1(oder 4)-Acetyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus N.N'-Bis-[α-imino-benzyl]-hydrazin oder 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **27**, 998; *A.* **297**, 251 Anm., 256). — Prismen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Essigester). F: 105°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Oxy-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-\!-}N\cdot OH \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin bei 6-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 293). — Prismen (aus Alkohol). F: 185—186°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak.

4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{12}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416; BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1990. — *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Benzonitril und Hydrazinhydrat auf 150° (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 256; C., *J. pr.* [2] **52**, 272; vgl. a. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416). Neben anderen Produkten aus Benziminoäthyläther bei Einw. von Hydrazinhydrat (PINNER, *B.* **26**, 2128, 2131; vgl. *B.* **27**, 1004). Aus Benzoylhydrazin und Hydrazinhydrat beim Erhitzen auf 230° (SILBERRAD, *Soc.* **77**, 1190). Entsteht auch (neben anderen Produkten) beim Erhitzen von Benzoylhydrazin allein (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **68**, 464; S.). Neben anderen Produkten bei kurzem Kochen von 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) mit 25%iger Salzsäure (PINNER, *B.* **27**, 1004; *A.* **297**, 260). — Blättchen (aus Alkohol). F: 263° (S.), 258° (P., *B.* **26**, 2128; **27**, 1004; *A.* **297**, 261). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton; etwas löslich in konzentrierter und in heißer verdünnter Salzsäure (P., *B.* **27**, 1004; *A.* **297**, 261). — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (P., *B.* **27**, 1006; *A.* **297**, 255). Gibt bei 1-stdg. Kochen mit 6 Tln. Acetanhydrid und 2 Tln. Natriumacetat 4-Acetamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol, bei 4-stdg. Kochen mit 10 Tln. Acetanhydrid und 2 Tln. Natriumacetat entsteht 4-Diacetylamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (P., *B.* **27**, 1005; *A.* **297**, 262). Liefert bei 8-tägigem Erwärmen mit 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester in alkoh. Lösung auf 45—55° γ-Brom-α-{[3.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(4)-imino]-methyl}-glutaconsäure-α-methylester-γ-[3.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amid] (S. 84) (B., W., *B.* **42**, 1996). — $C_{14}H_{12}N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 215° (P., *B.* **27**, 1005; *A.* **297**, 261).

4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **39**, 2618; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416. — *B.* Neben 1.3.6-Triphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) aus Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin und Phenylhydrazin beim Kochen in Alkohol (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 297; ST., *J. pr.* [2] **75**, 427). Beim Kochen von 1.3.6-Triphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit alkoh. Salzsäure (ST., TH., *J. pr.* [2] **73**, 299). — Krystalle (aus Alkohol). F: 263° (ST., TH.). Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol; schwer löslich in verd. Säuren (ST., TH.; ST.). — Reduziert bei längerem Kochen FEHLINGsche Lösung (ST., TH.). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure in alkoh. Lösung 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (ST., TH.). — $C_{20}H_{16}N_4 + AgNO_3$. Löst sich in überschüssigem Ammoniak (ST.).

4-Methylanilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{18}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus N-Methyl-N-phenyl-hydrazin und Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin in Benzol beim Erhitzen im Rohr auf 115° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 428). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

4-Benzalamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Benzaldazintetrabromid (Bd. VII, S. 226) in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **71**, 31). Aus 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol bei Einw. von Benzaldehyd (ST., *J. pr.* [2] **71**, 31). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Fast unlöslich in Wasser und Äther. — Zerfällt beim Behandeln mit verd. Säuren in 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol und Benzaldehyd.

4-Acetamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol durch 1-stdg. Kochen mit 6 Tln. Acetanhydrid und 2 Tln. Natriumacetat (PINNER, *B.* **27**, 1005; *A.* **297**, 262). — Prismen (aus Alkohol). F: 267. Leicht löslich in heißem Alkohol.

4-Acetylanilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{18}ON_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von N-Acetyl-N-phenyl-hydrazin mit Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin in Benzol + Pyridin im Rohr auf 120—130° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 425). Aus 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol bei 8-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ST.). — Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol zurück.

4-Diacetylamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{18}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{---} N\cdot N(CO\cdot CH_3)_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol bei 4-stdg. Kochen mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid

und 2 Tln. Natriumacetat (PINNER, *B.* **27**, 1005; *A.* **297**, 262). — **Prismen (aus Alkohol). F: 215°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther.**

4-Benzamino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{16}ON_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416; BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1990. — *B.* Aus gleichen Teilen Benzoylhydrazin und Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin beim Erhitzen auf 130° bis 135° (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 295). — Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther; ziemlich leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak. — Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Rohr auf 130—140° entstehen 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol und Benzoesäure.

γ-Brom-α-{[3.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(4)-imino]-methyl}-glutaconsäure-α-methylester-γ-[3.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amid] bezw. **γ-Brom-α-{[3.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amino]-methylen}-glutaconsäure-α-methylester-γ-[3.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(4)-amid]** $C_{35}H_{27}O_3N_8Br$ = $\begin{matrix} N:C(C_6H_5) \\ N:C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot N\!<\!\!\begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ C(C_6H_5):N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} N:C(C_6H_5) \\ N:C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C(CO_2\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot N\!<\!\!\begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ C(C_6H_5):N \end{matrix}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1996). — *B.* Aus 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol und 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester in alkoh. Lösung bei 45—55° (B., W., *B.* **42**, 1996). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform + Äther). F: 183—183,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und siedendem Eisessig, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform sowie in kalter Natronlauge.

4-Amino-1-methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazoliumhydroxyd $C_{15}H_{16}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot NH_2 \\ (HO)(CH_3)N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{15}H_{15}N_4\cdot I$. *B.* Aus 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (PINNER, *A.* **297**, 262; *B.* **27**, 1006). Gelbliche Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 150° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

4-Anilino-1-methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazoliumhydroxyd $C_{21}H_{20}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ (HO)(CH_3)N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{21}H_{19}N_4\cdot I$. *B.* Aus 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 110° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 428). Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

3.5-Bis-[3-chlor-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_9N_3Cl_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\text{===}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot C\text{——}NH \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$. *B.* Aus N.N'-Bis-[3-chlor-benzoyl]-hydrazin beim Erhitzen mit Chlorzink-Ammoniak auf 300° (STOLLÉ, FOERSTER, *J. pr.* [2] **69**, 384). — Krystalle (aus Benzol). F: 220°.

3.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_9N_3Br_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot C\text{===}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot C\text{——}NH \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Azins des 4-Brom-benzoesäure-äthylesters (Bd. IX, S. 355) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200° (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 9). Aus Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 284° (254°?). Löslich in Natronlauge.

4-Phenyl-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{20}H_{13}N_3Br_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin und Anilin beim Erhitzen auf 170° (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 3). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

4-Amino-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_{10}N_4Br_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot C\text{——}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416. — *B.* Beim Ein-

leiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 5). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — $C_{14}H_{10}N_4Br_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (Zers.) (ST., W.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (ST., W.).

4-Anilino-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{20}H_{14}N_4Br_2$ =
$C_6H_4Br \cdot C$——$N \cdot NH \cdot C_6H_5$
$N \cdot N : C \cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416. — *B.* Aus Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin und überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (ST., WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 6). Durch 6-stdg. Kochen von 1-Phenyl-3.6-bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) mit alkoh. Salzsäure (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 550). — Krystalle (aus Alkohol). F: 265° (Zers.) (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 550). Löslich in Alkohol und Äther (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 7).

4-Methylanilino-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{21}H_{16}N_4Br_2$ =
$C_6H_4Br \cdot C$——$N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$
$N \cdot N : C \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin und N-Methyl-N-phenyl-hydrazin beim Kochen in Benzol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 426). — Prismen (aus Alkohol). F: 251°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 3.5-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol.

4-Phenyl-3.5-bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{20}H_{13}O_4N_5$ =
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$——$N \cdot C_6H_5$
$N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin in der Wärme (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 12). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

3.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_9O_4N_5$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$═══$N$
$HN \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$——$NH$
$N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-4-nitro-benzal]-hydrazin bei 2-tägigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200° (STOLLÉ, BAMBACH, *J. pr.* [2] **74**, 23). Aus N.N'-Bis-[4-nitro-α-imino-benzyl]-hydrazin beim Erhitzen für sich, mit Eisessig oder Salzsäure (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 51, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 257° (P., G.), 256° (ST., B.). Sublimierbar (P., G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (P., G.).

4-Phenyl-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{20}H_{13}O_4N_5$ =
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$——$N \cdot C_6H_5$
$N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-4-nitro-benzal]-hydrazin und Anilin beim Erhitzen auf 180° (STOLLÉ, BAMBACH, *J. pr.* [2] **74**, 23). — Krystallfäden (aus Aceton). F: 270°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol.

1(oder 4)-Acetyl-3.5-bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{16}H_{11}O_5N_5$ =
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$═══$N$ / $CH_3 \cdot CO \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$——$N \cdot CO \cdot CH_3$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-nitro-α-imino-benzyl]-hydrazin beim Erwärmen mit Acetanhydrid (PINNER, GRADENWITZ, *A.* **298**, 51, 52). Durch Acetylierung von 3.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol (P., G.). — Nadeln. F: 237°.

3. ***6-Methyl-3-phenyl-[benzo-1.2.4-triazin]*** $C_{14}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-C-phenyl-formazan (Bd. XVI, S. 68) durch Einw. von konz. Schwefelsäure unter Kühlung (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1692). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Stehen grün.

[Formel: CH_3-Benzoring kondensiert mit Triazinring (N, N, N), C_6H_5]

3. 3(bezw. 5)-Phenyl-5(bezw. 3)-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}N_3$ =
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$═══$N$ / $HN \cdot N : C \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$N$ / $N \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C$——$NH$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[α-Imino-4-methyl-benzyl]-N'-benzoyl-hydrazin beim Erhitzen über 120° (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3279; *A.* **298**, 6). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

4. Stammkerne $C_{16}H_{15}N_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Phenyl-5(bezw. 4)-α-phenäthyl-1.2.3-triazol*** $C_{16}H_{15}N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C{=\!=}C \cdot C_6H_5$ / $HN \cdot N : N$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C{-\!-}C \cdot C_6H_5$ / $N \cdot NH \cdot N$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C{=\!=}C \cdot C_6H_5$ / $N : N \cdot NH$.

1.5-Diphenyl-4-[α.β-dibrom-α-phenyl-äthyl]-1.2.3-triazol $C_{22}H_{17}N_3Br_2$ = $C_6H_5 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot C{=\!=}C \cdot C_6H_5$ / $N : N \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-4-[α-phenyl-vinyl]-1.2.3-triazol bei Einw. von Brom in Eisessig (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3927). — Nadeln. F: 195° (Zers.). — Beim Kochen mit Alkohol entsteht 1.5-Diphenyl-4-[β(?)-brom-α-phenyl-vinyl]-1.2.3-triazol.

2. ***3.5-Dibenzyl-1.2.4-triazol*** $C_{16}H_{15}N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{=\!=}N$ / $HN \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{-\!-}NH$ / $N \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[α-imino-β-phenyl-äthyl]-hydrazin beim Kochen mit Eisessig (PINNER, *B.* **30**, 1887; *A.* **298**, 21). — Blätter (aus Alkohol). F: 147°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin und Äther. — $AgC_{16}H_{14}N_3$. Lichtbeständiger Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 170°.

4-Amino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{16}N_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{-\!-}N \cdot NH_2$ / $N \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416. — *B.* Bei kurzem Kochen von 3.6-Dibenzyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) mit 25%iger Salzsäure (PINNER, *B.* **30**, 1888; *A.* **298**, 22). — Krystallpulver. F: 162° (P.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser (P.). — $C_{16}H_{16}N_4 + HCl$. Krystallkörner. (P.). — $C_{16}H_{16}N_4 + HNO_3$. Prismen. F: 123° (P.).

4-Diacetylamino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{-\!-}N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ / $N \cdot N : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibenzyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin oder 4-Amino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 1889; *A.* **298**, 23). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°.

3. ***3.5-Di-o-tolyl-1.2.4-triazol*** $C_{16}H_{15}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{=\!=}N$ / $HN \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{-\!-}NH$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

1-Phenyl-3.5-di-o-tolyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{19}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{=\!=}N$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus o-Tolunitril und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 159). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

4. ***3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol*** $C_{16}H_{15}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{=\!=}N$ / $HN \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{-\!-}NH$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[α-Imino-4-methyl-benzyl]-N'-p-toluyl-hydrazin auf 120° (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3280; P., *A.* **298**, 7). Durch kurzes Kochen von N.N'-Bis-[α-imino-4-methyl-benzyl]-hydrazin mit Eisessig oder beim Erhitzen über 190° (P., C., *B.* **27**, 3284; P., *A.* **298**, 10, 12). Aus 3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure oder beim Versetzen seiner warmen alkoholischen Lösung mit Natrium (P., C., *B.* **27**, 3286; P., *A.* **298**, 14). — Prismen (aus Alkohol) oder Nadeln (durch Sublimation). F: 248° (P., C.; P.). Unlöslich in Wasser und verd. Säuren, löslich in konz. Natronlauge (P., C.; P.). — $AgC_{16}H_{14}N_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 240—250° (P.). Ist im feuchten Zustand sehr lichtempfindlich (P., C.; P.). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol; leicht löslich in Ammoniak (P., C.).

1-Phenyl-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{19}N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus p-Tolunitril und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 160). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_{22}H_{19}N_3+HCl$. Pulver. Schmilzt bei 180° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

1-[3-Chlor-phenyl]-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{18}N_3Cl$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch aus 3-Chlor-phenylhydrazin und p-Tolunitril in siedendem Benzol (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 497). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

1-[4-Chlor-phenyl]-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{18}N_3Cl$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 499). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Amylalkohol). F: 155°.

1-[4-Brom-phenyl]-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{18}N_3Br$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_4Br\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 501). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

1-o-Tolyl-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{23}H_{21}N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 485). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

1-[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{23}H_{20}N_3Cl$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 502). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 170°.

1.3.5-Tri-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{23}H_{21}N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 489). — Gelbe körnige und prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{24}H_{23}N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. WALTHER, KRUMBIEGEL, *J. pr.* [2] **67**, 492). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

1(oder 4)-Acetyl-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{18}H_{17}ON_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3285; P., *A.* **298**, 13). — Prismen (aus Alkohol). F: 129—130° (P., C.).

4-Amino-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{16}N_4$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 416. — *B.* Aus 3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3287; *A.* **298**, 15). — Prismen (aus Alkohol). F: 295° (P., C.; P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Aceton; löslich in heißer Salzsäure (P., C.; P.). — $C_{16}H_{16}N_4+2HCl+2AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 183° (P., C.; P.). Löslich in Alkohol und Salzsäure (P., C.; P.).

5. 3.5-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{20}H_{23}N_3$ = $\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus N.N′-Bis-[α-imino-4-isopropyl-benzyl]-hydrazin bei kurzem Kochen mit Eisessig (COLMAN, *B.* **30**, 2011). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. Stammkerne $C_{14}H_9N_3$.

1. ***Diazo-2-phenyl-indol*** $C_{14}H_9N_3$, Formel I oder II, s. Bd. XXII, S. 464.

I. C_6H_4–C–N_2–$C \cdot C_6H_5$ II. C_6H_4–$C(:N_2)$–$C \cdot C_6H_5$ (N)

2. ***[Indolo-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1], ***Indophenazin*** (Formel III) bezw. ***Pseudoindophenazin*** (Formel IV) $C_{14}H_9N_3$. Zu den Bezeichnungen „Indophenazin" und „Pseudoindophenazin" vgl. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 2528; M., RADCLIFFE, *B.* **34**, 1114. Zur Bezifferung der von diesen Namen abgeleiteten Namen entsprechend obenstehenden Formeln vgl. ARMIT, ROBINSON, *Soc.* **127** [1925], 1616. — *B.* Beim Kochen von Isatin mit o-Phenylendiamin in verd. Essigsäure (SCH., M., *B.* **28**, 2528). Beim Erhitzen von 3-Oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin (Bd. XXV, S. 471) mit Eisessig, konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure (SCH., M., *B.* **29**, 200). Beim Erhitzen von N-Methyl- oder N-Phenyl-pseudoindophenazin mit konz. Mineralsäuren unter Druck (BURACZEWSKI, M., *B.* **34**, 4015). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 285—287° (SCH., M., *B.* **28**, 2528). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, warmem Chloroform und Benzol; fast unlöslich in Alkalien, löslich in konz. Mineralsäuren mit rotbrauner Farbe (SCH., M., *B.* **28**, 2528). — Ist beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure (SCH., M., *B.* **28**, 2529). Gibt bei längerem Erwärmen mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad N-Methyl-indophenazin (BU., M., *B.* **34**, 4011). — $AgC_{14}H_8N_3$. Rotbraunes Pulver (SCH., M., *B.* **28**, 2529).

N-Methyl-pseudoindophenazin $C_{15}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Isatin mit N-Methyl-o-phenylendiamin in Essigsäure (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4013). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit roter Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Gelb übergeht. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren unter Druck Indophenazin. — $C_{15}H_{11}N_3 + HCl$. Gelbe Krystalle. Dissoziiert leicht. Löslich in Wasser mit gelbbrauner, nach Zusatz von Säuren mit gelber Farbe.

N-Methyl-indophenazin $C_{15}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-isatin mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4011). Beim Erwärmen von Indophenazin mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (B., M.). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Essigsäure, etwas schwerer in Alkohol. — Hydrochlorid. Orangefarben. Schwer löslich.

N-Phenyl-pseudoindophenazin $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Isatin mit 2-Amino-diphenylamin (B., M., *B.* **34**, 4011). — Nadeln. F: 265—266°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren unter Druck Indophenazin.

N-p-Tolyl-pseudoindophenazin $C_{21}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2'-Amino-4-methyl-diphenylamin mit Isatin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4335). — Rotbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 255—255,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Äther.

N-Benzyl-indophenazin $C_{21}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von N-Benzyl-isatin mit o-Phenylendiamin (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4012). Beim Behandeln von Indophenazin mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (B., M.). — Gelbe bis orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Essigsäure. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

N-Acetyl-indophenazin oder N-Acetyl-pseudoindophenazin $C_{16}H_{11}ON_3 = C_{14}H_8N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Indophenazin mit Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 2529). — Farblose Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 202°. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

2 (oder 3) - Chlor - indophenazin $C_{14}H_8N_3Cl$, Formel I. oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Isatin mit 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) in essigsaurer Lösung (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4331). Beim Kochen von 6 (oder 7)-Chlor-3-oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin (Bd. XXV, S. 472) mit Eisessig (K., M.). — Schuppen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. — Gibt mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen roten Niederschlag.

Acetylderivat $C_{16}H_{10}ON_3Cl = C_{14}H_7ClN_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton.

3(oder 2)-Chlor-indophenazin $C_{14}H_8N_3Cl$, Formel II oder I, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von N-Acetyl-isatin mit 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) in essigsaurer Lösung und kurzen Kochen der Reaktions-Lösung mit überschüssigem Alkali (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4332). Beim Kochen von 7(oder 6)-Chlor-3-oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin (Bd. XXV, S. 472) mit Eisessig (K., M.). — Citronengelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 310°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther.

9-Chlor-indophenazin $C_{14}H_8N_3Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von 5-Chlor-isatin mit o-Phenylendiamin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 2530). — Gelbe Nädelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und siedendem Eisessig. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. Leicht löslich in Alkalien und alkoh. Ammoniak. — Wird durch konz. Salzsäure orangerot gefärbt.

Acetylderivat $C_{16}H_{10}ON_3Cl = C_{14}H_7ClN_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (SCH., M., *B.* **28**, 2530). — Farblose Nädelchen. F: 215°.

9-Brom-indophenazin $C_{14}H_8N_3Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Neben 3-Oxy-2-[5-brom-2-amino-phenyl]-chinoxalin (Bd. XXV, S. 472) beim Erwärmen von 1-Acetyl-5-brom-isatin mit o-Phenylendiamin in Eisessig und Kochen des Reaktionsgemisches mit Alkali (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4333). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 279—280°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

5-p-Tolyl-9-brom-pseudoindophenazin $C_{21}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 2'-Amino-4-methyl-diphenylamin mit 5-Brom-isatin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **35**, 4336). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 290—291°. Ziemlich schwer löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther.

7.9-Dibrom-indophenazin $C_{14}H_7N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von 5.7-Dibrom-isatin mit o-Phenylendiamin in Eisessig (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **29**, 202). — Orangefarbene Nädelchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 275°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, Äther und Chloroform.

Acetylderivat $C_{16}H_9ON_3Br_2 = C_{14}H_6Br_2N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Eisessig (SCH., M., *B.* **29**, 202). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol).

9-Nitro-indophenazin $C_{14}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von 5-Nitro-isatin (Bd. XXI, S. 456) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **29**, 202). — Hellgelbbraune Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 305°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, leichter in Äther. Schwer löslich in kalten Alkalien mit gelber, leicht in konz. Säuren mit braunroter Farbe.

Acetylderivat $C_{16}H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_{14}H_7N_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (SCH., M., *B.* **29**, 202). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig).

3. ***Methenyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{14}H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Ameisensäure oder Ameisensäureamid (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1474). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 227°. Sehr schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton und Chloroform. Unlöslich in Ammoniak und kalten Alkalien, löslich in Säuren. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blaßgrün. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung eine bei 300° schmelzende rote Substanz und sehr geringe Mengen Carbonyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol] (Syst. No. 3881); als einziges Produkt entsteht die letztgenannte Verbindung bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig. Liefert beim Kochen mit verd. Alkalien, Salzsäure oder Salpetersäure 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol; die gleiche Verbindung bildet sich neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 177°, deren alkoh. Lösung grünblau fluoresciert, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° sowie (neben Nadeln vom Schmelzpunkt 195°) bei längerem Kochen mit Wasser.

2. Stammkerne $C_{15}H_{11}N_3$.

1. ***2.4-Diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{15}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Diphenyl-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2) auf ca. 192° (KRAFFT, KÖNIG, *B.* **23**, 2383). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75°. Kp_9: 205°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{15}H_{10}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin mit Phosphoroxychlorid (EPHRAIM, *B.* **26**, 2226). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 138—139°. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° 6-Amino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin.

2. ***6-Methyl-[indolo-2'.3':2.3-chinoxalin]*** [1], ***2-Methyl-indophenazin*** (Formel I) bezw. ***2-Methyl-pseudoindophenazin*** (Formel II) $C_{15}H_{11}N_3$.

5-Äthyl-2-methyl-pseudoindophenazin $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Isatin mit 3-Amino-4-äthylamino-toluol in siedendem Eisessig (MARCHLEWSKI, RADCLIFFE, *B.* **34**, 1114). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe. — $C_{17}H_{15}N_3 + HCl$. Gelb. Wird von Wasser nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen.

3. ***6(oder 7)-Methyl-[indolo-2'.3':2.3-chinoxalin]*** [1], ***2(oder 3)-Methyl-indophenazin*** (Formel I oder III) bezw. ***2(oder 3)-Methyl-pseudoindophenazin*** (Formel II oder IV) $C_{15}H_{11}N_3$. *B.* Beim Erhitzen von Isatin mit 3.4-Diamino-toluol (HINSBERG, *B.* **19**, 487; *A.* **237**, 344). — Hellgelbe Nädelchen (aus alkoholhaltigem Eisessig). Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Chloroform. Löslich in konz. Säuren mit braunroter Farbe, unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

4. ***5'-Methyl-[indolo-2'.3':2.3-chinoxalin]*** [1], ***9-Methyl-indophenazin*** (Formel V) bezw. ***9-Methyl-pseudoindophenazin*** (Formel VI) $C_{15}H_{11}N_3$. *B.* Beim

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Erwärmen von 5-Methyl-isatin mit o-Phenylendiamin in Essigsäure (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **29**, 201). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 248°. Löslich in konz. Säuren mit orangegelber Farbe. Schwer löslich in kalten Alkalien.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_{14}H_7N_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (SCH., M., *B.* **29**, 201). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 204°. — Wird durch Alkalien leicht verseift.

5. ***Äthenyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{15}H_{11}N_3$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Acetanhydrid, neben einer bei 171° schmelzenden Verbindung und 2-[2-Acetamino-phenyl]-benzimidazol, sowie aus der letztgenannten Verbindung beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1470, 1476). — Prismen (aus Alkohol). F: 177—178°. Destillierbar. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Äther, Ligroin und Wasser. Liefert beim Kochen mit Natrium in Amylalkohol 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol zurück. Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4027). — $C_{15}H_{11}N_3 + 2HCl$. Nadeln. F: 252°. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure.

I. ($CH_3\cdot C{=}N$) II. ($N{=}N$)

6. ***Methenyl-[2-(2-amino-4-methyl-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{15}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol (Bd. XXV, S. 342) mit Ameisensäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1479). — Nadeln. F: 215°. Destillierbar. Fast unlöslich in Äther und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure. — $C_{15}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Dunkelbraune Krystalle. Wird bei 250° dunkel; ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

7. ***Methenyl-[5(bezw. 6)-methyl-2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{15}H_{11}N_3$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol mit Ameisensäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1458, 1483). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 237°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther und Benzin. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol.

III. IV.

3. Stammkerne $C_{16}H_{13}N_3$.

1. ***2-Methyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Benzonitril mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KRAFFT, v. HANSEN, *B.* **22**, 803). Bei kurzem Kochen von Benzamidin mit Acetanhydrid (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 160; vgl. P., KLEIN, *B.* **11**, 8; P., *B.* **25**, 1624, 1626). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110° (P.), 110° (KR., v. H.). Kp_{15}: 227°; siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt (KR., v. H.). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (P.). Schwach basisch; die Salze werden durch kaltes Wasser zerlegt (KR., v. H.; P.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 4.6-Diphenyl-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2) (KR., KOENIG, *B.* **23**, 2382). Liefert mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{16}H_{13}N_3Br_3$ (gelbe Krystalle), die beim Kochen mit Alkohol in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird (P., Die Imidoäther, S. 162; vgl. P., *B.* **17**, 2512). Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure ein Tetranitroderivat $C_{16}H_9O_8N_7$ [Krystalle; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol] (P., Die Imidoäther, S. 162; vgl. P., *B.* **17**, 2513). Ist sehr beständig gegen Alkalien (KR., v. H.; P.). Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure in Benzoesäure, Essigsäure und Ammoniak gespalten (KR., v. H.).

2-Methyl-4.6-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{16}H_{11}O_4N_5$, Formel V. *B.* Neben geringen Mengen N-Acetyl-3-nitro-benzamid beim Kochen von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **28**, 482). — Gelbbraune Nadeln. F: 185°.

V. ($C_6H_4\cdot NO_2$; $O_2N\cdot C_6H_4$; CH_3)

2-Methyl-4.6-bis-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{16}H_{11}O_4N_5$, Formel V (S. 91). *B.* Neben N-Acetyl-4-nitro-benzamid beim Kochen von 4-Nitro-benzamidin mit Essigsäureanhydrid (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1989). — Gelbe Nadeln. F: 280°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Wasser, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig.

2. ***4(bezw.5)-Phenyl-5(bezw.4)-[α-phenyl-vinyl]-1.2.3-triazol*** $C_{16}H_{13}N_3$ =
$CH_2{:}C(C_6H_5)\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $HN\cdot N{:}N$ bezw. $CH_2{:}C(C_6H_5)\cdot C{-}C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot NH\cdot N$ bezw.
$CH_2{:}C(C_6H_5)\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $N{:}N\cdot NH$.

1.5-Diphenyl-4-[α-phenyl-vinyl]-1.2.3-triazol $C_{22}H_{17}N_3$ = $CH_2{:}C(C_6H_5)\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Azidobenzol mit Dypnon (Bd. VII, S. 485) und Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3926). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 127—128°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol. Gibt bei Einw. von Brom in Eisessig 1.5-Diphenyl-4-[α.β-dibrom-α-phenyl-äthyl]-1.2.3-triazol (S. 86).

1.5-Diphenyl-4-[β(?)-brom-α-phenyl-vinyl]-1.2.3-triazol $C_{22}H_{16}N_3Br$ = $CHBr{:}C(C_6H_5)\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Beim Kochen von 1.5-Diphenyl-4-[α.β-dibrom-α-phenyl-äthyl]-1.2.3-triazol (S. 86) mit Alkohol (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3927). — Prismen. F: 112—113°.

3. ***[Äthylmethenyl]-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Propionamid (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1477). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 147°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Äther, Benzol und Alkohol. Unlöslich in Alkalien. — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure Carbonyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol] (Syst. No. 3881). — $C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. — $2C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Wird bei 260° dunkel, ist bei 350° noch nicht geschmolzen. — $C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Wird bei 220° dunkel, ist bei 350° noch nicht geschmolzen.

($C_2H_5\cdot C{=}N$ — Formel)

4. ***Äthenyl-[2-(2-amino-4-methyl-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[2-Acetamino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol beim Kochen von 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol (Bd. XXV, S. 342) mit Acetanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1470, 1480). — Nadeln, Säulen oder Plättchen. F: 187—189°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Benzin, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. — Chloroaurat. Goldgelbe Tafeln + aq(?). F: 225°. — $C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln oder dunklere Kugeln. Ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

($CH_3\cdot C{=}N$, CH_3 — Formel)

5. ***Äthenyl-[5(bezw. 6)-methyl-2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{16}H_{13}N_3$, Formel I oder II. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1483). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Benzol oder Toluol). Schmilzt wasserhaltig bei 160°, wasserfrei bei ca. 180°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Acetat $C_{16}H_{13}N_3 + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 142. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

(Formeln I. und II.: CH_3, $CH_3\cdot C{=}N$)

6. ***Methenyl-[5(bezw. 6)-methyl-2-(2-amino-4-methyl-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{16}H_{13}N_3$, Formel III oder IV. *B.* Beim Kochen von 5(bezw. 6)-Methyl-

(Formeln III. und IV.: CH_3, $HC{=}N$, CH_3)

2-[2-amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol (Bd. XXV, S. 344) mit Ameisensäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Unzersetzt destillierbar. Sehr leicht

löslich in Chloroform und Aceton, leicht in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

4. 2-Äthyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Benzonitril mit Propionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KRAFFT, v. HANSEN, *B.* **22**, 806). — Krystalle. F: 67°. Kp_{15}: 233—234°. — $2C_{17}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Leicht zersetzlich.

C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot C_2H_5$

5. Stammkerne $C_{18}H_{17}N_3$.

1. ***2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-1.3.5-triazin*** $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von p-Tolunitril mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, zuletzt bei 70° (KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2387). Beim Kochen von salzsaurem p-Tolamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GLOCK, *B.* **21**, 2657; vgl. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 185). Bei längerem Erhitzen von N-Acetyl-p-tolamidin (P., *A.* **298**, 9). — Nädelchen (aus Isobutylalkohol). F: 159° (K., K.). Kp_{15}: ca. 245° (K., K.). Leicht löslich in siedendem Isobutylalkohol (K., K.), sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln (G.; vgl. P.).

$C_6H_4 \cdot CH_3$ / N N / $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot$ N $\cdot CH_3$

2. ***2-Propyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Benzonitril mit Butyrylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KRAFFT, v. HANSEN, *B.* **22**, 807). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78,5°. Kp_{15}: 239°. — $2C_{18}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot CH_2 \cdot C_2H_5$

6. 2-n-Hexyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{21}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Benzonitril mit Önanthsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KRAFFT, v. HANSEN, *B.* **22**, 808). — Krystalle. F: 44°. Kp_{15}: 265°. — $2C_{21}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$

7. Stammkerne $C_{22}H_{25}N_3$.

1. ***2-Methyl-4.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{22}H_{25}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Cuminsäureamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FLATOW, *B.* **30**, 2009). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

$C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ / N N / $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot$ N $\cdot CH_3$

2. ***2-n-Heptyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{22}H_{25}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzonitril mit Caprylsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2384). — Blättchen (aus Alkohol). F: 28°. Kp_{15}: 274—275°.

C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$

8. 2-n-Octyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{23}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzonitril mit Pelargonsäurechlorid und Aluminiumchlorid (KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2385). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43°. Kp_{15}: 284—285°.

C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$

9. 2-n-Nonyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{24}H_{29}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzonitril mit Caprinsäurechlorid und Aluminiumchlorid (KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2385). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 38°. Kp_{15}: 292—294°.

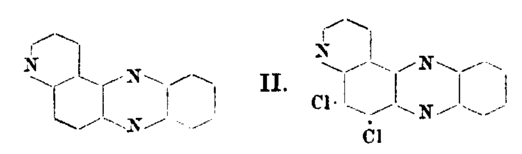
C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$

10. 2-n-Pentadecyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{30}H_{41}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzonitril mit Palmitinsäurechlorid und Aluminiumchlorid (KRAFFT, v. HANSEN, *B.* **22**, 809). — Blätter (aus Isobutylalkohol). F: 64°. Kp_{13}: 327—328°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

C_6H_5 / N N / $C_6H_5 \cdot$ N $\cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$

M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. Stammkerne $C_{15}H_9N_3$.



1. ***[Pyridino-3′.2′:1.2-phenazin]*** [1]) $C_{15}H_9N_3$, Formel I.

3.4 - Dichlor - [pyridino - 3′.2′:1.2 - phenazin] („Dichlorchinolinphenazin") $C_{15}H_7N_3Cl_2$, Formel II. *B.* Aus 7.8-Dichlor-chinolinchinon-(5.6) (Bd. XXI, S. 519) und o-Phenylendiamin in Methanol + Eisessig (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **290**, 379). — Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 239—240°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Chloroplatinat. Gelber Niederschlag.

2. ***[Tripyridino - 2′.3′ : 1.2 ; 2″.3″ : 3.4 ; 2‴.3‴ : 5.6 - benzol]*** [1]), Phenotripyridin $C_{15}H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3.5-Triamino-benzol beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von 1.3.5-Trinitro-benzol (PICTET, BARBIER, *Bl.* [3] **13**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_9N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{15}H_9N_3 + 2HCl$. Orangegelbe Krystalle. — $2C_{15}H_9N_3 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_9N_3 + H_2CrO_4$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). — $2C_{15}H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure).

2. Stammkerne $C_{16}H_{11}N_3$.

1. ***Diazo-2.5-diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{11}N_3$, Formel III oder IV, s. Bd. XXII, S. 468.

III. HC — C ; N_2 ; $C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot C_6H_5$ IV. HC — C:N_2 ; $C_6H_5 \cdot C \cdot N : C \cdot C_6H_5$

2. ***2 - [Chinolyl - (6)] - benzimidazol*** $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[4-Amino-phenyl]-benzimidazol analog 2-[Chinolyl-(8)]-benzimidazol (s. u.) (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2973). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Benzol), hellgraue Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 105°, wasserfrei bei 218°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilaugen und Ammoniak. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau — $C_{16}H_{11}N_3 + 2HCl$. Bräunliche Blättchen. F: 180—181°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $C_{16}H_{11}N_3 + 2HNO_3$. Hellbraune Blättchen. F: 223—224° (Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

3. ***2-[Chinolyl-(5 oder 7)]-benzimidazol*** $C_{16}H_{11}N_3$, Formel V oder VI. *B.* Aus 2-[3-Amino-phenyl]-benzimidazol analog der nachfolgenden Verbindung (MIKLASZEWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 2972). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Verliert bei 100° bis 105° das Krystallwasser und schmilzt bei 135—136°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Chloroform, Benzol und Toluol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser; löslich in Mineralsäuren mit bräunlichgelber Farbe. — $C_{16}H_{11}N_3 + 2HCl$. Nadeln. F: 236°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{16}H_{11}N_3 + 2HNO_3$. Braune Nadeln. F: 196° (Zers.). Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

4. ***2-[Chinolyl-(8)]-benzimidazol*** $C_{16}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure auf ca. 150° bis zum Eintritt der Reaktion (NIEMENTOWSKI,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. **32**, 1490; MIKLASZEWSKI, N., *B.* **34**, 2971). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Säulen mit 1 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 124° (N.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in Säuren mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen (N.). — $C_{16}H_{11}N_3 + 2HCl$. Nadeln. Erweicht gegen 248° und schmilzt bei 260°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (M., N.). — $C_{16}H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. F: 287° (N.).

3. 3-Phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)][1]) $C_{17}H_{13}N_3$, Formel I bezw. II.

I. [Strukturformel: Naphthalinring mit N, N; CH·C₆H₅, NH] II. [Strukturformel: Naphthalinring mit N, N; CH C₆H₅, NH]

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{23}H_{17}N_3$ = $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N—CH\cdot C_6H_5\\ |\quad\quad |\\ N—N\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. Ist als 3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 283) erkannt worden. Analog sind die Verbindungen: 2-[4-Chlor-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-[2-Nitro-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-β-Naphthyl-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-[2-Methoxy-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-[4-Sulfo-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-[3-Amino-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-Phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2.3-Bis-[3-nitro-phenyl]-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)], 2-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)] und 2.3-Bis-[4-nitro-phenyl]-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)] umerkannt worden.

4. 3-Methyl-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)][1]) $C_{18}H_{15}N_3$, Formel III bezw. IV.

III. [Strukturformel: Naphthalinring mit N, N; C(CH₃)·C₆H₅, NH] IV. [Strukturformel: Naphthalinring mit N, N; C(CH₃)·C₆H₅, NH]

3-Methyl-2.3-bis-[4-nitro-phenyl]-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{24}H_{17}O_4N_5$ = $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N—C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ |\quad\quad |\\ N—N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}\right.$. Ist als 3-[N-Methyl-4-nitro-anilino]-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (Bd. XXIII, S. 286) erkannt worden.

N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}N_3$.

1. 3-Phenyl-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)][1]), **2-Phenyl-1.3.4-triaza-phenanthren** $C_{17}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Naphthalinring mit N, N, N; C₆H₅]

B. Beim Erwärmen von a-Phenyl-h-α-naphthyl-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 18) oder von h-Phenyl-a-α-naphthyl-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 79) mit Schwefelsäure und Eisessig, neben Anilin (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 751). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

2. 3(bezw.5)-Phenyl-5(bezw.3)-β-naphthyl-1.2.4-triazol $C_{18}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix}C_{10}H_7\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}C_{10}H_7\cdot C—N\\ N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}C_{10}H_7\cdot C—NH\\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Benzenyl-β-naphthenylhydrazidin (Bd. IX, S. 661) beim Erhitzen auf 217° oder beim Kochen mit Eisessig (PINNER, *B.* **30**, 1883; *A.* **298**, 42). — Prismen (aus Alkohol). F: 217°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. **3(bezw. 5)-p-Tolyl-5(bezw. 3)-β-naphthyl-1.2.4-triazol** $C_{19}H_{15}N_3$ = $C_{10}H_7 \cdot C = N$ / $HN \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C - N$ / $N \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C - NH$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Tolenyl-β-naphthenylhydrazidin (Bd. IX, S. 661) mit Eisessig (PINNER, *B.* **30**, 1884; *A.* **298**, 42). — F: 190°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

O. Stammkerne $C_nH_{2n-25}N_3$.

1. **[(Benzo-1'.2':4.5)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-indol]**[1]), **9.10-Benzo-indophenazin** („Naphthindophenazin") bezw. **9.10-Benzo-pseudoindophenazin** $C_{18}H_{11}N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol β-Naphthisatin

I. II.

(Bd. XXI, S. 525) mit 1 Mol o-Phenylendiamin auf 250° (HINSBERG, SIMCOFF, *B.* **31**, 253). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Eisessig. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

2. **Äthenyl-[2-(2-amino-phenyl)-perimidin]** $C_{19}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Amino-phenyl]-perimidin (Bd. XXV, S. 369) mit Acetanhydrid (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3681). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—141°. Sehr leicht löslich in Methanol, Benzol, Essigsäure, Chloroform, Äther, Essigester und Eisessig. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die allmählich in intensives Rot übergeht.

3. **Tris-[2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan, 6.6'.6''-Methenyl-tris-tetrahydrochinaldin** $C_{31}H_{37}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6.6'-[4-Amino-benzal]-bis-tetrahydrochinaldin (Bd. XXV, S. 375) mit Paraldehyd und konz. Salzsäure und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **24**, 1719). — Flocken. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in Äther einen blauvioletten Farbstoff, der beim Erhitzen mit Methyljodid oder Behandeln mit Salzsäure grün wird.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N_3$.

1. **[Dipyridino-3'.2':1.2; 2''.3'':7.8-acridin]**[1]) („Dichinacridin") $C_{19}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-chinolin beim Erhitzen mit Methylenchlorid im Rohr auf 220—230° oder beim Schmelzen mit Methylenjodid (SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1629). — Toluolhaltige Nadeln (aus Toluol). Verliert bei 110° das Toluol und schmilzt nach vorheriger Braunfärbung bei 303° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Eisessig, löslich in Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Äther. Die Lösung in Essigester ist gelb, während die übrigen Lösungen farblos sind. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz. — $C_{19}H_{11}N_3 + 2HNO_3$. Hellgelbe Nadeln. Erweicht bei 196° (korr.) unter Dunkelfärbung. — **Pikrat** $C_{19}H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelb. Färbt sich bei 278° dunkel, schmilzt nicht bis 295°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Toluol. — **Benzoat.** Blaßgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 180,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Chloroform, löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Alkohol und Petroläther. — **Salicylat** $C_{19}H_{11}N_3 + 2C_7H_6O_3$. Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 216° (korr.). Löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol, Toluol, Essigester und Petroläther.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. Benzenyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol] $C_{20}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von 2-[2-Benz-amino-phenyl]-benzimidazol (Bd. XXV, S. 339) (Niementowski, *B.* **32**, 1478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Alkohol und Isobutylalkohol, schwer löslich in Äther; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — $C_{20}H_{13}N_3 + HCl$. Tafeln. F: 235° (Aufschäumen).

3. Stammkerne $C_{21}H_{15}N_3$.

1. ***2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin, Kyaphenin*** $C_{21}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von Bromcyan in Benzol bei 50° (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1053). Aus Benzaldehyd beim Erhitzen mit Schwefelstickstoff N_4S_4, neben Lophin (Bd. XXIII, S. 318) (Francis, Davis, *Soc.* **85**, 261). Neben Benzonitril beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit trocknem Kaliumcyanat (Cloëz, *A.* **115**, 23; *Bl.* **1858/60**, 103). Beim Erhitzen von Benzamid mit Phosphorpentasulfid, neben Benzonitril (Henry, *B.* **2**, 307). Entsteht auch in geringer Menge neben Methylbromid und Benzonitril bei der Destillation von N-Methyl-benzamid mit Phosphorpentabromid (v. Braun, Müller, *B.* **39**, 2019). Aus Benziminoisobutyläther beim Aufbewahren (Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 58) oder beim Behandeln mit Äthyljodid (Pi., Klein, *B.* **11**, 9). Aus salzsaurem Benziminoisobutyläther bei Einw. von Ammoniak (Pi., Klein, *B.* **10**, 1896; **11**, 5). Kyaphenin bildet sich auch neben Methylchlorid und Benzonitril bei wiederholter Destillation von N-Methyl-benzimidchlorid (v. Pechmann, *B.* **28**, 2368; **33**, 612). Bei der Polymerisation von Benzonitril: durch Einw. von kalter rauchender Schwefelsäure (Pi., Klein, *B.* **11**, 764); beim Kochen mit Natrium (A. W. Hofmann, *B.* **1**, 198) in Benzol, neben 2.2.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-1.3.5-triazin (S. 100) (Lottermoser, *J. pr.* [2] **54**, 132); beim Erwärmen mit Brom im Rohr auf 140—150° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kalk (Engler, *A.* **133**, 146); mittels alkoh. Salzsäure (Pi., *B.* **22**, 1611 Anm. 1); beim Kochen mit Zinkdiäthyl (Frankland, Evans, *Soc.* **37**, 564); beim allmählichen Erhitzen mit Benzoylchlorid, Ammoniumchlorid und Aluminiumchlorid auf 140—150° (Eitner, Krafft, *B.* **25**, 2266). Kyaphenin entsteht auch bei stärkerem Erhitzen von Benzamidin, neben Benzonitril und Ammoniak (Pi., Klein, *B.* **11**, 6; Pi., Die Imidoäther, S. 155). Aus Benzal-benzamidin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Pi., *B.* **22**, 1610). Bei der Einw. von 1 Mol Schwefelstickstoff N_4S_4 auf 3 Mol Benzylamin (Schenck, *A.* **290**, 181). Aus Cyanurchlorid, Brombenzol oder besser Jodbenzol und Natrium in Äther oder Benzol (Klason, *J. pr.* [2] **35**, 83; Krafft, *B.* **22**, 1760). — Rhombische (Fock, *Z. Kr.* **20**, 338) Krystalle (aus Toluol), Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 224° (Cloëz, *A.* **115**, 25; *Bl.* **1858/60**, 104), 228° (Lottermoser, *J. pr.* [2] **54**, 133), 230° (Pinner, *B.* **22**, 1611), 231° bis 232° (Scholl, Nörr, *B.* **33**, 1054), 233—233,5° (Eitner, Krafft, *B.* **25**, 2267). Ist ohne Zersetzung sublimierbar (Cloëz; Henry, *B.* **2**, 307; vgl. dagegen Engler, *A.* **133**, 147). Destilliert oberhalb 350° (Cloëz). Ziemlich leicht löslich in heißem Toluol (Pi., *B.* **22**, 1611), löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester (Cloëz; Schenk, *A.* **290**, 182). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure Lophin (Bd. XXIII, S. 318) (Radziszewski, *B.* **15**, 1493; Sch., N., *B.* **33**, 1054). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit Jodwasserstoff im Rohr auf 220—250° in Benzoesäure und Ammoniak (Frankland, Evans, *Soc.* **37**, 565; Engler, *A.* **149**, 311). Löslich in konz. Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (Cloëz; Engler, *A.* **133**, 147). Gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbad 2.4.6-Tris-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (S. 98) (Cloëz; Claus, *J. pr.* [2] **51**, 399).

2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin-trioxyd, trimeres Benzonitriloxyd, Tris-benzonitril-oxyd $C_{21}H_{15}O_3N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Einw. von ca. 5%iger Soda-Lösung auf Benznitrolsäure (Bd. IX, S. 319) in Äther in der Kälte (Wieland, *B.* **42**, 813). — Krystalle. Zersetzt sich bei 125—130°. Explodiert beim Erhitzen auf dem Spatel oder bei Berührung mit konz. Schwefelsäure. In der Kälte sehr schwer löslich. Zersetzt sich in heißen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen in trocknem Toluol Phenylisocyanat und etwas N.N'-Diphenyl-harnstoff. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff, Benzoesäure, Benzonitril und Ammoniak. Gibt mit 20%iger alkoholischer Salzsäure 3.5-Diphenyl-1.2.4-oxdiazol-4-oxyd $C_6H_5\cdot C{<}^{N(:O)}_{N\cdot O}{>}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4496), Benzoesäure und Hydroxylamin. Beim gelinden Erwärmen mit Phosphorpentachlorid bilden sich Benzonitril und Benzoylchlorid. Löst sich in alkoh. Kalilauge unter starker Erwärmung und Bildung von Benzhydroxamsäure, Benzoe-

säureäthylester, Benzonitril und anderen Verbindungen. Liefert beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad N.N'-Diphenyl-harnstoff.

2.4.6-Tris-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin, p.p'.p''-Trichlor-kyaphenin $C_{21}H_{12}N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von p-Chlor-benzaldehyd mit Schwefelstickstoff N_4S_4 auf 100° (DAVIS, *Soc.* **87**, 1834). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 334°. Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2.4.6-Tris-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin, m.m'.m''-Trinitro-kyaphenin $C_{21}H_{12}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von m-Nitro-benzaldehyd mit Schwefelstickstoff N_4S_4 auf 110—115° (DAVIS, *Soc.* **87**, 1833). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von Kyaphenin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) (CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 399; CLOËZ, *A.* **115**, 25; *Bl.* **1858/60**, 104). — Nadeln (aus Salpetersäure). Schmilzt nach CLAUS bei 250—260° unter Zersetzung, nach D. bei 342° ohne Zersetzung. Spurenweise löslich in Toluol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (CLAUS). — Bei der Reduktion mit Zinn und siedender Salzsäure erhält man 3-Nitro- und 3-Amino-benzoesäure (CLAUS). Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-benzoesäure (CLAUS). Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (D.).

2.4.6-Tris-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin, p.p'.p''-Trinitro-kyaphenin $C_{21}H_{12}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Nitro-benzaldehyd und Schwefelstickstoff N_4S_4 bei 120° (DAVIS, *Soc.* **87**, 1833). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360°.

2. ***Phenäthenyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{21}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Phenylessigsäure und wenig Phenylessigester (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1479). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Benzol, viel schwerer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht Carbonyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol] (S. 185).

3. ***Benzenyl-[2-(2-amino-4-methyl-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{21}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von 2-[2-Benzamino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1473). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240° bis 241° (N., *B.* **32**, 1482). Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Aceton, in Benzol, Toluol, Alkohol und Isobutylalkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — $2C_{21}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 286° (Zers.).

4. 3.5-Di-β-naphthyl-Δ^2(bezw. Δ^3)-1.2.4-triazolin $C_{22}H_{17}N_3$ =

$C_{10}H_7 \cdot HC$—NH / HN·N:C·$C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot C$=N / HN·NH·CH·$C_{10}H_7$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von β-Naphthoesäure-amid-hydrazon (Bd. IX, S. 660) in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PINNER, *B.* **30**, 1886; *A.* **298**, 46). — Gelbe Blätter (aus Eisessig oder alkoh. Salzsäure). F: 240° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Säuren und Alkalilaugen. — Beim Erhitzen mit Eisessig auf 150—160° entstehen β-Naphthoesäure und β-Naphthaldazin (Bd. VII, S. 401).

Diacetylderivat $C_{26}H_{21}O_2N_3 = C_{22}H_{15}N_3(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* **30**, 1886; *A.* **298**, 47). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol.

5. Stammkerne $C_{24}H_{21}N_3$.

1. ***2.4.6-Tribenzyl-1.3.5-triazin***[1] $C_{24}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus Benzylchlorid und Kaliumcyanid in Alkohol, neben Benzylcyanid (PINNER, *B.* **17**, 2010). — Nadeln (aus Eisessig). F: 221°. Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

[1]) Die von FRANKLAND, TOMPKINS, *Soc.* **37**, 568 unter dieser Formel beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 170—171° ist nach RONDOU, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 239; *C.* **1923** I, 88 als 4.6-Diamino-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin (s. nebenstehende Formel) aufzufassen.

2. ***2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin*** $C_{24}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluol und Bromcyan in Schwefelkohlenstoff bei allmählicher Zugabe von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben wenig Tolunitril (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1055). Beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Schwefelstickstoff N_4S_4 (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 263). Bei längerem Aufbewahren von p-Tolenyliminoäthyläther (GLOCK, *B.* **21**, 2652). Aus p-Tolunitril, p-Toluylsäurechlorid, Ammoniumchlorid und Aluminiumchlorid bei längerem Erhitzen auf 150° (PIEPES-PORATYŃSKI, *C.* **1900** II, 477). — Nadeln (aus Benzol). F: 275—276° (SCH., N.), 276—277° (P.-P.), 278° (F., D.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (G.; P.-P.). — Bei der Einw. von Zinkstaub in siedendem Eisessig entsteht 2.4.5-Tri-p-tolyl-imidazol (P.-P.). Gibt bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° p-Toluylsäure (SCH., N.).

$C_6H_4\cdot CH_3$; N N; $CH_3\cdot C_6H_4$ N $C_6H_4\cdot CH_3$

6. Stammkerne $C_{27}H_{27}N_3$.

1. ***2.4.6-Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{27}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der nachfolgenden Verbindung (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1056). — Blättchen (aus Aceton). F: 154—155°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° 2.4-Dimethyl-benzoesäure.

$C_6H_3(CH_3)_2$; N N; $(CH_3)_2C_6H_3$ N $C_6H_3(CH_3)_2$

2. ***2.4.6-Tris-[3.4-dimethyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{27}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Xylol und Bromcyan in Schwefelkohlenstoff bei allmählicher Zugabe von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben wenig 3.4-Dimethylbenzonitril (SCHOLL, NÖRR, *B.* **33**, 1055). — Nadeln (aus Benzol). F: 210° (teilweise Zersetzung). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° 3.4-Dimethyl-benzoesäure.

$C_6H_3(CH_3)_2$; N N; $(CH_3)_2C_6H_3$ N $C_6H_3(CH_3)_2$

3. ***Trimeres Dihydrochinolin*** $C_{27}H_{27}N_3$ s. Bd. XX, S. 351.

7. Trimeres Dihydrochinaldin $C_{30}H_{33}N_3$ s. Bd. XX, S. 390.

Q. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N_3$.

Stammkerne $C_{22}H_{15}N_3$.

1. ***3.5-Di-α-naphthyl-1.2.4-triazol*** $C_{22}H_{15}N_3$ = $C_{10}H_7\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C$—NH / $N\cdot N{:}C\cdot C_{10}H_7$.

1-Phenyl-3.5-di-α-naphthyl-1.2.4-triazol $C_{28}H_{19}N_3$ = $C_{10}H_7\cdot C$ N / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthoesäure-nitril, Phenylhydrazin und Natrium in Benzol (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 162). — Flocken (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Schmilzt bei 75—78° unter Bräunung. Leicht löslich in Essigester, Benzol und Pyridin, schwerer in Alkohol und Äther.

2. ***3.5-Di-β-naphthyl-1.2.4-triazol*** $C_{22}H_{15}N_3$ = $C_{10}H_7\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7\cdot C$—NH / $N\cdot N{:}C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Di-β-naphthenylhydrazidin (Bd. IX, S. 661) beim Schmelzen oder Kochen mit Eisessig (PINNER, *B.* **30**, 1884; *A.* **298**, 42). — Prismen. F: 222°. — $C_{22}H_{15}N_3 + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

1-Phenyl-3.5-di-β-naphthyl-1.2.4-triazol $C_{28}H_{19}N_3$ = $C_{10}H_7\cdot C$ N / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthoesäure-nitril, Phenylhydrazin und Natrium in Benzol (ENGELHARDT, *J. pr.* [2] **54**, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol, Methanol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

4-Acetyl-3.5-di-β-naphthyl-1.2.4-triazol $C_{24}H_{17}ON_3$ = $C_{10}H_7\cdot C$—$N\cdot CO\cdot CH_3$ / $N\cdot N:C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von Di-β-naphthenylhydrazidin (Bd. IX, S. 661) oder 3.5-Di-β-naphthyl-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 1884; *A.* **298**, 43). — Prismen oder Nadeln (aus Essigester + Wasser). F: 187°.

3. ***Diazo-2.3.5-triphenyl-pyrrol*** $C_{22}H_{15}N_3$, Formel I oder II, s. Bd. XXII, S. 479.

I. C—$C\cdot C_6H_5$ / N_2 / $C_6H_5\cdot C$—N—$C\cdot C_6H_5$ II. $N_2:C$—$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C:N\cdot C\cdot C_6H_5$

4. ***2'.5'-Diphenyl-[pyrrolo-3'.4':3.4-cinnolin]***[1]) $C_{22}H_{15}N_3$, Formel III. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Diazo-2.3.5-triphenyl-pyrrol (Bd. XXII, S. 479) mit 25%iger Schwefelsäure (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **17** II, 659; *G.* **39** II, 139). Aus der Verbindung der Formel IV (Syst. No. 4502) beim Erhitzen mit in der Kälte gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 180° oder beim Kochen mit Essigsäure und wenig Ammoniumacetat (A., LABISI, *G.* **40** I, 413). — Zinnoberrote Schuppen. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen (A.). Ist im Vakuum sublimierbar (A.). Leicht löslich in geschmolzenem Phenol; löslich in Eisessig mit violetter Farbe, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Amylalkohol unter teilweiser Verharzung, unlöslich in den anderen Lösungsmitteln (A.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4), mit Salpetersäure in Eisessig oder bei der Einw. von Natriumnitrit und Eisessig 3.4-Dibenzoyl-cinnolin (A.). Löst sich in alkoh. Kalilauge unter Violettfärbung und Salzbildung (A.). Gibt mit starken Säuren blaue, unlösliche Salze (A.). Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert (A.).

III. (C_6H_5, C_6H_5, NH, N, N) IV. (C_6H_5, C_6H_5, O, N, N)

1'-Äthyl-2'.5'-diphenyl-[pyrrolo-3'.4':3.4-cinnolin] $C_{24}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit wenig überschüssigem Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **17** II, 660; *G.* **39** II, 140). — Blaue Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

(C_6H_5, C_6H_5, $N\cdot C_2H_5$, N, N)

R. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N_3$.

2-Methyl-4.6-di-β-naphthyl-1.3.5-triazin $C_{24}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von salzsaurem β-Naphthenylamidin (Bd. IX, S. 659) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **25**, 1437, 1626). — Prismen. F: 195°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Eisessig, leicht in heißem Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei längerem Kochen in Eisessig β-Naphthamid.

($C_{10}H_7$, N, N, $C_{10}H_7$, N, CH_3)

S. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N_3$.

1. **Di-[indolyl-(3)]-[indoleninyliden-(3)]-methan** $C_{25}H_{17}N_3$ = $[C_6H_4<^{C=\!=CH}_{NH}>]_2C=C<^{HC}_{N}>C_6H_4$. Die von ELLINGER, FLAMAND (*H.* **62**, 276, 281) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich [Indolyl-(3)]-[indoleninyliden-(3)]-methan, Bd. XXIII, S. 288.

2. **2.2.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-1.3.5-triazin** $C_{27}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Kyaphenin (S. 97) bei längerem Kochen von Benzonitril mit Natrium in Benzol und nachfolgender Behandlung mit Wasser (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **54**, 132). — Gelbstichige Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 190—191°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Äther und Chloroform. — Die alkoholfreie Verbindung färbt sich am Licht rosarot und wird beim Aufbewahren oder Erhitzen im Dunkeln

(C_6H_5, C, N, N, $C_6H_5\cdot C$, $C(C_6H_5)_2$, NH)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

wieder farblos. Das Nitrat zerfällt beim Schmelzen in Benzonitril, Kyaphenin und Stickoxyde. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 140° Benzoesäure und Ammoniumchlorid. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° entstehen Diphenylcarbinol, Benzoesäure und Ammoniak. Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in wenig Alkohol auf 130° Äthylchlorid, Benzoesäureäthylester und Benzophenon-oxim. Erhitzt man mit salzsaurem Phenylhydrazin in wenig Alkohol auf 140°, so erhält man Kyaphenin, Benzophenon-phenylhydrazon und Ammoniumchlorid. — $C_{27}H_{21}N_3 + HCl$. Krystalle. Wenig beständig. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{27}H_{21}N_3 + H_2SO_4$. Pulver (aus Alkohol + Äther). F: ca. 250°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $C_{27}H_{21}N_3 + H_2CrO_4$. Orangefarbener Niederschlag. Färbt sich am Licht braun. — $C_{27}H_{21}N_3 + HNO_3$. Alkoholhaltige Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 196—197° (Zers.). — $2C_{27}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 110—115°). Krystalle.

3. **[2-Methyl-chinolyl-(6)]-bis-[2-methyl-1.2-dihydro-chinolyl-(6)]-methan** $C_{31}H_{29}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 50 g Pararosanilin mit 100 g Paraldehyd und 200 g konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **24**, 1703). — Farblos. Wasserhaltig. Ist triboelektrisch. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Verharzt bei allmählichem Erhitzen auf 110°. Geht an der Luft oder rascher bei der Oxydation mit Bleidioxyd in saurer oder mit Chloranil in alkoh. Lösung in einen grünen Farbstoff über.

Monobenzoylderivat $C_{38}H_{33}ON_3 = C_{31}H_{28}N_3(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Benzol (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **24**, 1705). — Amorph.

T. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N_3$.

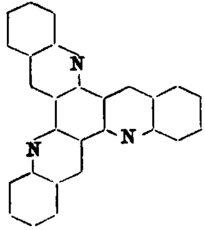
1. **3-[Chinolyl-(2)]-2-[chinolyl-(4)]-chinolin** $C_{27}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Chinaldin beim Erhitzen des Natriumsalzes des 4-Acetoacetyl-chinolins mit o-Amino-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (WEIDEL, *M.* 17, 415). — Nadeln (aus Essigester). F: 150—151° (unkorr.). Leicht löslich in siedendem Benzol, Essigester und Alkohol, kaum in Wasser und Äther. — $C_{27}H_{17}N_3 + 3HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser teilweise hydrolytisch gespalten. — $C_{27}H_{17}N_3 + 3HCl + 3AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 255° (Aufschäumen). Wird durch verd. Salzsäure oder Wasser hydrolytisch gespalten. — $2C_{27}H_{17}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

Tris-hydroxymethylat $C_{30}H_{29}O_3N_3 = (HO)(CH_3)NC_9H_5[C_9H_6N(CH_3)\cdot OH]_2$. — **Jodid** $C_{30}H_{26}N_3I_3 + 2H_2O$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit überschüssigem Methyljodid auf 160° (WEIDEL, *M.* 17, 417). Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 201° (Zers.; unkorr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser mit lichtgelber Farbe.

2. **Tri-[chinolyl-(6)]-methan, 6.6′.6″-Methenyl-tri-chinolin** $C_{28}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Paraleukanilin oder Pararosanilin mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Pikrinsäure auf 140—150° (NOELTING, SCHWARTZ, *B.* **24**, 1606). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und siedendem Wasser. — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht Tri-[chinolyl-(6)]-carbinol. — $C_{28}H_{19}N_3 + 3HCl$. Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{28}H_{19}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — **Pikrat** $C_{28}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

Tris-hydroxymethylat $C_{31}H_{31}O_3N_3 = CH[C_9H_6N(CH_3)\cdot OH]_3$. — **Jodid** $C_{31}H_{28}N_3I_3$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit überschüssigem Methyljodid auf ca. 105° (NOELTING, SCHWARTZ, *B.* **24**, 1608). Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 256—266° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

U. Stammkerne $C_nH_{2n-39}N_3$.



[Dichinolino-2′.3′:1.2; 2″.3″:3.4-acridin][1]**, [Trichinolino-2′.3′:1.2; 2″.3″:3.4; 2‴.3‴:5.6-benzol]**[1]**, Phlorchinyl** $C_{27}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Phloroglucin mit 3—4 Mol o-Amino-benzaldehyd auf 120—150°, neben geringen Mengen von 4-Oxy-β-chinacridin (Bd. XXIII, S. 474) und 1.3-Dioxy-acridin (NIEMENTOWSKI, *B.* 39, 391). — Gelbe bis bräunliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 403°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Toluol und Xylol, etwas leichter in Eisessig und Acetanhydrid, löslich in siedendem Nitrobenzol; unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Bei mehrstündigem Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht ein rotes Nitroderivat. Mit Dimethylsulfat bildet sich ein Additionsprodukt, das durch Kochen mit Kalilauge wieder zerlegt wird.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON_3$.

1. Oxy-Verbindungen $C_2H_3ON_3$.

1. ***4(bezw. 5)-Oxy-1.2.3-triazol*** $C_2H_3ON_3 = \begin{matrix} HC=C\cdot OH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC = C\cdot OH \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC=C\cdot OH \\ N:N\cdot NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.2.3-Triazolon-(4 bezw. 5), S. 134.

1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol $C_8H_7ON_3 = \begin{matrix} HC=C\cdot OH \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5), S. 135.

1-Phenyl-5-äthoxy-1.2.3-triazol $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} HC=C\cdot O\cdot C_2H_5 \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol (S. 12) beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (DIMROTH, *A.* **364**, 226). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-äthoxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) auf 100—105° (D., *A.* **335**, 80). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64—65° (D., *A.* **364**, 226). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; löslich in rauchender Salzsäure (D., *A.* **335**, 81).

1-Phenyl-5-benzoyloxy-1.2.3-triazol $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} HC = C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (DIMROTH, *A.* **335**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

1-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-1.2.3-triazol $C_8H_6O_2N_4 = \begin{matrix} ON\cdot C=C\cdot OH \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin, S. 222.

2. ***3(bezw. 5)-Oxy-1.2.4-triazol*** $C_2H_3ON_3 = \begin{matrix} HC=N \\ HN\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC - N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC - NH \\ N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.2.4-Triazolon-(3 bezw. 5), S. 137.

1-Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazol $C_8H_7ON_3 = \begin{matrix} HC=N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3), S. 139.

1-Phenyl-5-oxy-1.2.4-triazol $C_8H_7ON_3 = \begin{matrix} HC - N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 139.

1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazol $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} HC=N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung des Natriumsalzes der 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(5) (YOUNG, *Soc.* **71**, 314). Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(3) (S. 139) beim Behandeln mit Äthyljodid (Y.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

1-Phenyl-5-acetoxy-1.2.4-triazol $C_{10}H_9O_2N_3$ = $\overset{HC\text{———}N}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (S. 139) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 240). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt.

N-Acetyl-[3(bezw. 5)-acetoxy-1.2.4-triazol] $C_6H_7O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N_3C_2H\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2.4-Triazolon-(3) (S. 137) beim Lösen in Acetanhydrid und Verdampfen der Lösung mit Alkohol (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 380). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3(bezw. 5)-Mercapto-1.2.4-triazol $C_2H_3N_3S$ = $\overset{HC=\!=N}{HN\cdot N:C\cdot SH}$ bezw. $\overset{HC\text{——}N}{N\cdot NH\cdot C\cdot SH}$ bezw. $\overset{HC\text{—}NH}{N\cdot N:C\cdot SH}$ ist desmotrop mit 1.2.4-Triazolthion-(3), S. 142.

Bis-[1.2.4-triazolyl-(3 bezw. 5)]-disulfid $C_4H_4N_6S_2$ = $\left[\overset{HC=\!=N}{HN\cdot N:C\cdot S-}\right]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2.4-Triazolthion-(3) (S. 142) bei kurzem Erwärmen mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (FREUND, *B.* **29**, 2485). — Prismen (aus Eisessig). F: 222°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Bei längerem Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd-Lösung entsteht 1.2.4-Triazol.

1-Phenyl-5-benzylmercapto-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}N_3S$ = $\overset{HC\text{———}N}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) beim Behandeln mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 345). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°.

Bis-[1-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-sulfid $C_{16}H_{12}N_6S$ = $\left[\overset{HC=\!=N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C-}\right]_2S$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-urazol (S. 193) oder 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) (S. 143) mit Phosphorpentasulfid auf ca. 200° (PELLIZZARI, FERRO, *G.* **28** II, 549, 553, 555). Entsteht auch aus 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) beim Erhitzen für sich auf 200° sowie bei längerem Kochen in alkoh. Lösung (P., F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure; beim Erkalten scheiden sich Nadeln eines zersetzlichen Hydrochlorids ab. Einw. von Phosphorpentasulfid bei 200°: P., F.

Bis-[1-p-tolyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-sulfid $C_{18}H_{16}N_6S$ = $\left[\overset{HC=\!=N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C-}\right]_2S$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-urazol (S. 202) sowie von 1-p-Tolyl-1.2.4-triazolthion-(3) (S. 143) mit Phosphorpentasulfid auf 200—210° (PELLIZZARI, FERRO, *G.* **28** II, 557, 561, 563). Aus 1-p-Tolyl-1.2.4-triazolthion-(3) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen in alkoh. Lösung (P., F.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in heißer konzentrierter Salzsäure.

4-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazol $C_2H_4N_4S$ = $\overset{HC\text{—}N\cdot NH_2}{N\cdot N:C\cdot SH}$ ist desmotrop mit 4-Amino-1.2.4-triazolthion-(5), S. 143.

2. Oxy-Verbindungen $C_3H_5ON_3$.

1. ***5-Oxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazin*** $C_3H_5ON_3$ = $N\!<\!\begin{matrix}CH=\!=\!=N\\C(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!NH$.

1-Phenyl-5-oxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazin $C_9H_9ON_3$ = $N\!<\!\begin{matrix}CH=\!=\!=N\\C(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin, S. 143.

2. ***5(bezw. 4)-Oxy-4(bezw. 5)-methyl-1.2.3-triazol*** $C_3H_5ON_3$ = $\overset{HO\cdot C\text{—}C\cdot CH_3}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\overset{HO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{N\cdot NH\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazol $C_9H_9ON_3$ = $\overset{HO\cdot C=\!=C\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot N\cdot N:N}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5), S. 144.

2-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-oxy-C-methyl-osotriazol $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix} HO\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5), S. 145.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-4-methyl-1.2.3-triazol $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5) (S. 144) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (DIMROTH, *A.* **335**, 94). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91°. Wird beim Reiben schwach elektrisch. — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure sowie beim Behandeln mit Natriumäthylat in kaltem Alkohol zersetzt.

3. ***4(bezw. 5)-Oxymethyl-1.2.3-triazol*** $C_3H_5ON_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot OH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_2\cdot OH \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

2-Phenyl-4-oxymethyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-oxymethyl-osotriazol $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_2\cdot OH \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.2.3-triazol-aldehyd-(4) (S. 153) beim Behandeln mit verd. Natronlauge (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 296). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 67°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und heißem Ligroin; leicht löslich in verd. Natronlauge, löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

4. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazol*** $C_3H_5ON_3 = \begin{matrix} HO\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{——}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix} HO\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 146.

1-Phenyl-3-äthoxy-5-methyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus N-Acetyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. III, S. 138) bei der Kondensation mit Phenylhydrazin (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **24**, 212). — Prismen (aus Petroläther). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

5 (bezw. 3)-Mercapto-3 (bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazol $C_3H_5N_3S = \begin{matrix} HS\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen ist desmotrop mit 3-Methyl-1.2.4-triazolthion-(5) S. 149.

3. **5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-äthyl-1.2.4-triazol** $C_4H_7ON_3 = \begin{matrix} HO\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{——}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-5-oxy-3-äthyl-1.2.4-triazol $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} HO\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-äthyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 149.

1-Phenyl-3-oxy-5-äthyl-1.2.4-triazol $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} HO\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-äthyl-1.2.4-triazolon-(3), S. 149.

1-Phenyl-5-acetoxy-3-äthyl-1.2.4-triazol $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-äthyl-1.2.4-triazolon-(5) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63°.

4. Oxy-Verbindungen $C_5H_9ON_3$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-propyl-1.2.4-triazol*** $C_5H_9ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-acetoxy-3-propyl-1.2.4-triazol $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-propyl-1.2.4-triazolon-(5) (S. 150) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1099). — Prismen (aus Alkohol). F: 84°. — Wird durch siedendes Wasser schnell verseift.

2. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-isopropyl-1.2.4-triazol*** $C_5H_9ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-3-acetoxy-5-isopropyl-1.2.4-triazol $C_{13}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-isopropyl-1.2.4-triazolon-(3) (S. 151) durch Acetylierung (WIDMAN, *B.* **29**, 1950). — Tafeln (aus Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

5. 5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-isobutyl-1.2.4-triazol $C_6H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-3-benzoyloxy-5-isobutyl-1.2.4-triazol $C_{19}H_{19}O_2N_3$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-isobutyl-1.2.4-triazolon-(3) (S. 151) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (WIDMAN, *B.* **29**, 1951). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON_3$.

1. Oxy-Verbindungen $C_5H_7ON_3$.

1. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-1.3.5-triazin*** $C_5H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. Eine von OSTROGOVICH (*G.* **27** II, 428) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 4.6-Dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (S. 227) erkannt worden (O., *G.* **41** II, 72).

[Formel: Triazinring mit CH_3, N, N, HO, N, CH_3]

2. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-propenyl-1.2.4-triazol*** $C_5H_7ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-oxy-3-propenyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot CH_3\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-propenyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 155.

2. 5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-cyclohexyl-1.2.4-triazol $C_8H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_{11}\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-oxy-3-cyclohexyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_{11}\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 156.

1-Phenyl-5-acetoxy-3-cyclohexyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{19}O_2N_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_{11}\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1097). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. — Wird durch siedendes Wasser nur langsam verseift.

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$.

1. 5(bezw. 6)-Oxy-benztriazol $C_6H_5ON_3$, Formel I bezw. II bezw. III.

1-Phenyl-5-äthoxy-benztriazol $C_{14}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-5-amino-benztriazol durch Umwandlung in (nicht näher beschriebenes) 1-Phenyl-5-oxy-benztriazol und folgende Äthylierung (ZINCKE, HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 96). — Nadeln. F: 99°.

1-Phenyl-6-äthoxy-benztriazol $C_{14}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-anilino-phenol-äthyläther beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 998). — Tafeln (aus Eisessig), Blättchen (aus den meisten anderen Lösungsmitteln). F: 107—108° (J., F.; ZINCKE, HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 97). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Ligroin (J., F.).

3-Methyl-1-phenyl-5-äthoxy-benztriazoliumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2N_3$, Formel IV bezw. V. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — Jodid. F: 211° (Zers.) (ZINCKE, HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 97).

3-Methyl-1-phenyl-6-äthoxy-benztriazoliumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. KROLLPFEIFFER, ROSENBERG, MÜHLHAUSEN, *A.* **515** [1935], 119. — Jodid $C_{15}H_{16}ON_3 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-6-äthoxy-benztriazol beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 1004). Goldgelbe Nadeln. F: 177° (Zers.) (ZINCKE, HELMERT, *J. pr.* [2] **53**, 97).

1-m-Tolyl-6-äthoxy-benztriazol $C_{15}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-3-m-toluidino-phenol-äthyläthers beim Kochen mit Isoamylnitrit anfangs in Alkohol, dann in Eisessig + Alkohol (JACOBSON, *A.* **287**, 171). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol und aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Ligroin; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure.

5-Äthoxy-benztriazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [4-Äthoxy-2-amino-phenyl]-urethans beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung oder beim Behandeln mit Kaliumnitrit in Wasser (KÖHLER, *J. pr.* [2] **29**, 273). — Nadeln. Zersetzt sich unterhalb 100°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

4.6(bezw. 5.7)-Dichlor-5(bezw. 6)-oxy-benztriazol $C_6H_3ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge neben 4.6.7-Trichlor-5-oxy-benztriazol aus 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol (Syst. No. 3875) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **311**, 299). — Nadeln (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 212° (Zers.).

1-Phenyl-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol $C_{12}H_7ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (Syst. No. 3874) mit Zinnchlorür in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (ZINCKE, *A.* **313**, 270). — Ist durch etwas 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol verunreinigt. Nadeln (aus Eisessig und verd. Salzsäure). F: 177—178°. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, löslich in Alkohol, Toluol und Eisessig.

4.6.7 (bezw. 4.5.7)-Trichlor-5 (bezw. 6)-oxy-benztriazol $C_6H_2ON_3Cl_3$, Formel VI bezw. VII, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben wenig 4.6-Dichlor-5-oxy-benztriazol aus 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benz-

triazol (Syst. No. 3875) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **311**, 298). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus 50%iger Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 260°. Fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) + Eisessig 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5). Bei der Einw. von Chlorkalk entsteht 5-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4).

1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol $C_{12}H_6ON_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-4.6.6.7-tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol (Syst. No. 3875) bei der Reduktion mit Zinnchlorür (ZINCKE, *A.* **313**, 272). Entsteht auch im Gemisch mit 1-Phenyl-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol bei der Reduktion von 1-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (Syst. No. 3874) mit Natriumsulfit in essigsaurer Lösung (Z.). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 227° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol. — Liefert beim Erhitzen in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5). Bei Einw. von Chlorkalk in Alkohol entsteht 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5). Beim Behandeln mit Chlor erhält man 1-Phenyl-4.6.6.7-tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol.

2-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol $C_{12}H_6ON_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-4.4.6.7-tetrachlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol (Syst. No. 3875) durch Reduktion mit Zinnchlorür in heißem Eisessig (ZINCKE, *A.* **370**, 307). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig und in heißem Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5). Beim Behandeln mit Chlor in Eisessig erhält man 2-Phenyl-4.4.6.7-tetrachlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol.

1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-acetoxy-benztriazol $C_{14}H_8O_2N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol beim Erhitzen mit Acetanhydrid (ZINCKE, *A.* **313**, 273). — Nadeln (aus Acetanhydrid oder Äther). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

2-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-acetoxy-benztriazol $C_{14}H_8O_2N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **370**, 307). — Nadeln (aus Eisessig). F: 179—180°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

N-Acetyl-[4.6.7(bezw. 4.5.7)-trichlor-5(bezw. 6)-acetoxy-benztriazol] $C_{10}H_6O_3N_3Cl_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot N_3C_6Cl_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6.7-Trichlor-5-oxy-benztriazol beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **311**, 299). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. 6(bezw. 5)-Oxy-5(bezw. 6)-methyl-benztriazol

$C_7H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-6-äthoxy-5-methyl-benztriazol $C_{15}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu salzsaurem 4-Amino-5-anilino-o-kresol-äthyläther in alkoh. Suspension Isoamylnitrit und erhitzt nach Zusatz von etwas Eisessig (JACOBSON, *A.* **287**, 149). — Nadeln. F: 118°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Ligroin.

1-m-Tolyl-6-äthoxy-5-methyl-benztriazol $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-5-m-toluidino-o-kresol-äthyläther analog der vorangehenden Verbindung (JACOBSON, *A.* **287**, 196). — Blättchen (aus Ligroin und verd. Alkohol). F: 83—84°.

1-p-Tolyl-6-äthoxy-5-methyl-benztriazol $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-5-p-toluidino-o-kresol-äthyläther analog den vorangehenden Verbindungen (JACOBSON, *A.* **287**, 201). — Blättchen (aus Ligroin und verd. Alkohol). F: 131°. Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in Ligroin.

3. 5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-phenyl-Δ^4(bezw. Δ^2)-1.2.4-triazolin

$C_8H_9ON_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot C\!=\!\!=\!\!=N \\ HN\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\!-\!\!-\!\!-NH \\ N\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

3-Methylmercapto-1.4.5-triphenyl-Δ^2-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{19}N_3S$ = $CH_3\cdot S\cdot C \text{———} N\cdot C_6H_5$ über $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 298) beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 110° (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 339). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Petroläther, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

1. Oxy-Verbindungen $C_7H_5ON_3$.

1. ***4-Oxy-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_7H_5ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin], S. 163.

4-Methylmercapto-[benzo-1.2.3-triazin] $C_8H_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Thion-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] (S. 166) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 120° (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3720). — Gelbe Krystalle (aus Benzin). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther.

4-Acetylmercapto-[benzo-1.2.3-triazin] $C_9H_7ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Thion-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] (S. 166) mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3720). — Goldgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 144° (Zers.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

4-Benzoylmercapto-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_9ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4-Thion-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] (S. 166) mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3720). — Orangefarbene Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 163° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

2. ***4-Oxy-copazolin*** $C_7H_5ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-3.4-dihydro-copazolin, S. 166.

2. Oxy-Verbindungen $C_8H_7ON_3$.

1. ***5(bezw. 4)-Oxy-4(bezw. 5)-phenyl-1.2.3-triazol*** $C_8H_7ON_3$ = $HO\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ über $HN\cdot N{:}N$ bezw. desmotrope Formen.

5-Oxy-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{11}ON_3$ = $HO\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ über $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N$ ist desmotrop mit 1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5), S. 167.

5-Methoxy-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{15}H_{13}ON_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ über $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5) durch Kochen der Natriumverbindung mit Methyljodid und etwas Methanol oder durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Soda-Lösung bei 50° (DIMROTH, *A.* **335**, 106). — Nadeln oder Plättchen (aus Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

5-Benzoyloxy-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ über $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5) und Benzoylchlorid in Pyridin (DIMROTH, *A.* **335**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Wird beim Kochen mit Säuren rasch in 1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5) und Benzoesäure gespalten.

2. ***5(bezw.3)-Oxy-3(bezw.5)-phenyl-1.2.4-triazol*** $C_8H_7ON_3$ = $HO\cdot C{=}N$ über $HN\cdot N{:}C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C \text{———} N$ über $N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C \text{——} NH$ über $N\cdot N{:}C\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3), S. 168.

5 (bezw. 3) - Acetoxy - 3 (bezw. 5) - phenyl - 1.2.4 - triazol $C_{10}H_9O_2N_3$ =
$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C$===N
$HN \cdot N : C \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Young, Witham, *Soc.* **77**, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge leicht verseift.

1-Methyl-5-acetoxy-3-phenyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C$===N / $CH_3 \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Young, Oates, *Soc.* **79**, 663). — Blättchen (aus Petroläther). F: 72,5—73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch Kochen mit Wasser verseift.

3 - Methoxy - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{15}H_{13}ON_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C$———N / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-O-methylester (Bd. IX, S. 218) in der Wärme (Wheeler, Johnson, *Am.* **24**, 212). Beim Kochen von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (Cleve, *B.* **29**, 2674). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Ligroin). F: 85—86° (Wh., J.), 88° (C., *B.* **29**, 2674). — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) (Wh., J.). — $C_{15}H_{13}ON_3 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt, schnell erhitzt, bei ca. 155°; verliert im Exsiccator Chlorwasserstoff; wird von siedendem Wasser zersetzt (C., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **25** II, No. 4, S. 14). — $2C_{15}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Blätter. Ziemlich leicht löslich (C., *Bihang*, S. 14).

5-Äthoxy-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{15}ON_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C$===N / $C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge (Wheeler, Statiropoulos, *Am.* **34**, 128). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in siedendem Wasser.

3-Äthoxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{15}ON_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C$———N / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 223) mit Phenylhydrazin auf 140° (Wheeler, Beardsley, *Am.* **27**, 268). Aus O-Äthyl-1-phenyl-4-benzoyl-isosemicarbazid (Bd. XV, S. 289) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit etwas Phenylhydrazin (Wh., B., *Am.* **27**, 262, 268). Aus 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) beim Erhitzen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge auf 100° oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (Young, *Soc.* **67**, 1067). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92° (Y.), 90° (Wh., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser (Y.).

1 - [3 - Nitro - phenyl] - 3 - äthoxy - 5 - phenyl - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{14}O_3N_4$ =
$C_2H_5 \cdot O \cdot C$———N
$N \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) durch Kochen des Silbersalzes mit Äthyljodid (Young, Stockwell, *Soc.* **73**, 373). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3-Acetoxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C$———N / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid (Widman, *B.* **29**, 1952) oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Young, *Soc.* **67**, 1066). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 130—131° (W.), 133° (Y.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Y.).

1 - [3 - Nitro - phenyl] - 3 - acetoxy - 5 - phenyl - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{12}O_4N_4$ =
$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C$———N
$N \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1-[3-Nitro-phenyl]-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Young, Stockwell, *Soc.* **73**, 373). — Prismen (aus Alkohol). F: 130—132°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol und Benzol. — Wird beim Kochen mit Alkalien oder verd. Säuren rasch verseift.

3 - Benzoyloxy - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{21}H_{15}O_2N_3$ =
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C$———N
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) beim Kochen mit Benzoylchlorid oder beim Erwärmen des Silbersalzes mit Benzoylchlorid in Äther (Young,

Soc. **67**, 1066). — Nadeln (aus Äther). F: 134°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Wird beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung verseift.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyloxy-5-phenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{14}O_4N_4$ =

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des 1-[3-Nitro-phenyl]-5-phenyl-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 373). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-p-Tolyl-3-äthoxy-5-phenyl-1.2.4-triazol $C_{17}H_{17}ON_3$ =

$C_2H_5\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 1-p-Tolyl-5-phenyl-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 370). — F: 51—52°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Petroläther.

1-p-Tolyl-3-acetoxy-5-phenyl-1.2.4-triazol $C_{17}H_{15}O_2N_3$ =

$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Durch Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 370). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. — Wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder mit verd. Salzsäure verseift.

1-p-Tolyl-3-benzoyloxy-5-phenyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{17}O_2N_3$ =

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des 1-p-Tolyl-5-phenyl-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 370). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung langsam verseift.

1-β-Naphthyl-3-acetoxy-5-phenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{15}O_2N_3$ =

$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Durch Kochen von 1-β-Naphthyl-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 371). — Graue Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 142—143°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther. — Wird beim Kochen mit Alkalien oder verd. Säuren verseift.

1-β-Naphthyl-3-benzoyloxy-5-phenyl-1.2.4-triazol $C_{25}H_{17}O_2N_3$ =

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-β-Naphthyl-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 371). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 141—142°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther. — Wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung langsam verseift.

α-[3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure $C_{11}H_{11}O_3N_3$ =

$HO\cdot C$————N
$N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot C_6H_5$

ist desmotrop mit 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1), S. 172.

α-[3-Methoxy-5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N_3$ =

$CH_3\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Aus 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1)-äthylester beim Behandeln mit äther. Diazomethan-Lösung oder beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Methyljodid (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1529). — Öl. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Methylchlorid ab.

α-[3-Acetoxy-5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_4N_3$ =

$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Aus 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1)-äthylester und Acetylchlorid in Chloroform bei Gegenwart von Natriumcarbonat (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1528). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°. Unlöslich in kaltem Wasser.

α-[3-Benzoyloxy-5-phenyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure-äthylester

$C_{20}H_{19}O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C$————N
$N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot C\cdot C_6H_5$

. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1528). — F: 78—79°.

5(bezw. 3) - Acetoxy - 3(bezw. 5) - [3 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{10}H_8O_4N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3-[3-Nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, WITHAM, *Soc.* 77, 230). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 260—261°. — Wird durch siedende Alkalilaugen leicht verseift.

1 - Phenyl - 3 - äthoxy - 5 - [3 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{14}O_3N_4$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid in Äther auf das Silbersalz des 1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 210). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1 - Phenyl - 3 - acetoxy - 5 - [3 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 211). — Nadeln (aus Äther). F: 116°. Leicht löslich in siedendem Äther, Eisessig und Essigester. — Wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder verd. Salzsäure rasch unter Bildung von 1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) verseift.

1 - Phenyl - 3 - benzoyloxy - 5 - [3 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{21}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolons-(3) durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Äther (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 211). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Äther und Alkohol.

1 - Phenyl - 3 - äthoxy - 5 - [4 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{14}O_3N_4$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 1-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 206). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Wird von siedender Alkalilauge und konz. Säuren nicht angegriffen.

1 - Phenyl - 3 - acetoxy - 5 - [4 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 206). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Eisessig, Äther und siedendem Alkohol. — Wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder mit verd. Salzsäure rasch verseift.

1 - Phenyl - 3 - benzoyloxy - 5 - [4 - nitro - phenyl] - 1.2.4 - triazol $C_{21}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) durch Behandeln des Silbersalzes mit Benzoylchlorid in Äther (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 207). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch siedende Kaliumcarbonat-Lösung langsam, durch siedende verdünnte Salzsäure rascher verseift.

5(bezw. 3)-Mercapto-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol $C_8H_7N_3S$ = $HS\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $HS\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. $HS\cdot C{-\!-}NH$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5), S. 173.

5-Methylmercapto-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}N_3S$ = $CH_3\cdot S\cdot C{=\!=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) und Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* 34, 131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

3 - Methylmercapto - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{15}H_{13}N_3S$ = $CH_3 \cdot S \cdot C \text{———} N$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiokohlensäure-dimethylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und Phenylhydrazin (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 265). Durch Behandlung von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (WH., BEA.). Beim Erhitzen von 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4510) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 226). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 102—103° (WH., BEA.), 103—104° (BU., K., SCH.). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) (WH., BEA.).

5 - Methylmercapto - 3.4 - diphenyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}N_3S$ = $CH_3 \cdot S \cdot C \text{——} N \cdot C_6H_5$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) mit Methyljodid in Chloroform im Rohr auf 100° (MARCKWALD, BOTT, *B.* **29**, 2917). — Nadeln (aus Ligroin). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt beim Behandeln mit siedender wäßriger Permanganat-Lösung das entsprechende Sulfon (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 170—180° Methansulfonsäure. — Hydrochlorid. F: 161°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{13}N_3S + HI$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther und Wasser. — Sulfat. Schmilzt gegen 250°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{15}H_{13}N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraun, krystallinisch. — Pikrat $C_{15}H_{13}N_3S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 137°.

5-Methylsulfon-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}O_2N_3S$ = $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C \text{——} N \cdot C_6H_5$ / $N \cdot N : C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 5-Methylmercapto-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol mit siedender wäßriger Permanganat-Lösung (MARCKWALD, BOTT, *B.* **29**, 2919). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

5 - Äthylmercapto - 1.3 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{15}N_3S$ = $C_2H_5 \cdot S \cdot C \text{===} N$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) und Äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 131). — Prismen (aus Alkohol). F: 52—53°. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5). — Hydrobromid. F: 152°.

3 - Äthylmercapto - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{15}N_3S$ = $C_2H_5 \cdot S \cdot C \text{———} N$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) mit Äthylbromid und Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 266). Beim Erhitzen von 2-Jod-5-äthylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4510) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (BUSCH, SPITTA, *J. pr* [2] **67**, 242). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (WH., BEA.), 99—100° (BU., SP.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (BU., SP.).

3 - Benzylmercapto - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazol $C_{21}H_{17}N_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \text{———} N$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dithiokohlensäure-dibenzylester-benzoylimid (Bd. IX, S. 224) und auf die Verbindung $C_{32}H_{28}O_2N_2S_4$ (Bd. IX, S. 225) bei Wasserbadtemperatur (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 266, 267). Beim Behandeln von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) mit Benzylchlorid in alkal. Lösung (WH., B.). — Prismen (aus Alkohol). F: 100—100,5°.

3-Benzoylmercapto-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{15}ON_3S$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \text{———} N$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 265). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138,5°.

3 - [Carbäthoxy - methylmercapto] - 1.5 - diphenyl - 1.2.4-triazol, S-[1.5-Diphenyl-1.2.4 - triazolyl - (3)] - thioglykolsäure - äthylester $C_{18}H_{17}O_2N_3S$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \text{———} N$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) und Chloressigsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 266). — Prismen. F: 67°.

Bis-[1.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-sulfid $C_{28}H_{20}N_6S = S\left[\begin{matrix}—C——N \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) bei 12-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 270—300° oder bei 30-stdg. Erhitzen mit p-Toluidin auf ca. 180° (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 264). — Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 198°.

Bis-[1.3-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-disulfid $C_{28}H_{20}N_6S_2 = \left[\begin{matrix}——S\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}\right]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf in verd. Natronlauge gelöstes 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Bis-[1.5-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-disulfid $C_{28}H_{20}N_6S_2 = \left[\begin{matrix}—S\cdot C——N \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}\right]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf in Natriumäthylat-Lösung gelöstes 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°.

3. ***3(bezw. 5)-[4-Oxy-phenyl]-1.2.4-triazol*** $C_8H_7ON_3 = \begin{matrix}HC{=\!=}N \\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC——N \\ \overset{\|}{N}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}ON_3 = \begin{matrix}HC——N \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) auf den Schmelzpunkt (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1895**, 340). — Schmilzt unscharf gegen 230°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

4. ***4-Oxy-6-methyl-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_8H_7ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 4-Oxo-6-methyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin], S. 175.

I. (Strukturformel: OH, CH_3, N, N, N)   II. (Strukturformel: OH, CH_3, N, N, N)   III. (Strukturformel: OH, N, N, N, CH_3)

5. ***4-Oxy-7-methyl-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_8H_7ON_3$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Oxo-7-methyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin], S. 175.

6. ***4-Oxy-2-methyl-copazolin*** $C_8H_7ON_3$, Formel III, ist desmotrop mit 4-Oxo-2-methyl-3.4-dihydro-copazolin, S. 176.

3. Oxy-Verbindungen $C_9H_9ON_3$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-benzyl-1.2.4-triazol*** $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N \\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-oxy-3-benzyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-benzyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 177.

2. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-m-tolyl-1.2.4-triazol*** $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}N \\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C——N \\ \overset{\|}{N}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-3-oxy-5-m-tolyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{matrix}HO\cdot C——N \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-m-tolyl-1.2.4-triazolon-(3), S. 177.

1-Phenyl-3-äthoxy-5-m-tolyl-1.2.4-triazol $C_{17}H_{17}ON_3 = \begin{matrix}C_2H_5\cdot O\cdot C——N \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des

1-Phenyl-5-m-tolyl-1.2.4-triazolons-(3) in Äther (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 214). — Tafeln (aus Petroläther). F: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

1-Phenyl-3-acetoxy-5-m-tolyl-1.2.4-triazol $C_{17}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C \text{———} N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Phenyl-5-m-tolyl-1.2.4-triazolon-(3) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 214). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und in warmem Petroläther. — Wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder verd. Salzsäure rasch verseift.

1-Phenyl-3-benzoyloxy-5-m-tolyl-1.2.4-triazol $C_{22}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C \text{———} N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das in Äther suspendierte Silbersalz des 1-Phenyl-5-m-tolyl-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Wird durch siedende Säuren oder Alkalilaugen rasch, durch siedende Kaliumcarbonat-Lösung langsamer verseift.

3. ***4-Oxy-6.8-dimethyl-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-6.8-dimethyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin], S. 177.

(Formel: OH, CH_3, N, N, N, CH_3)

4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON_3$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-β-phenäthyl-1.2.4-triazol*** $C_{10}H_{11}ON_3$ = $HO\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-oxy-3-β-phenäthyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{15}ON_3$ = $HO\cdot C{=\!=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-β-phenäthyl-1.2.4-triazolon-(5), S. 177.

1-Phenyl-5-acetoxy-3-β-phenäthyl-1.2.4-triazol $C_{18}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{=\!=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-β-phenäthyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RUPE, METZ, *B.* 36, 1102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. — Wird durch siedendes Wasser in 25 Min. vollständig verseift.

2. ***4'-Oxy-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]***[1], ***6(bezw. 5)-Oxy-4.5(bezw. 6.7)-tetramethylen-benztriazol*** $C_{10}H_{11}ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

(Formel I: H_2, H_2C, C, CH_2, H_2C, N, N, HO, NH; Formel II: H_2, H_2C, C, CH_2, H_2C, N, N, $C_2H_5\cdot O$, $N(C_6H_5)$)

1-Phenyl-4'-äthoxy-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{18}H_{19}ON_3$, Formel II. *B.* Durch Behandlung von salzsaurem 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther mit Isoamylnitrit und Eisessig in Alkohol (JACOBSON, TURNBULL, *B.* 31, 901). — Tafeln (aus Alkohol). F: 125—126°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Eisessig. Schwer löslich in konzentrierter, fast unlöslich in verdünnter Salzsäure.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON_3$.

1. **3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-triazin** $C_9H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-5-phenyl-dihydro-1.2.4-triazin, S. 178.

(Formel: C_6H_5, N, OH, N, N)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Bis-[5-phenyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid $C_{18}H_{12}N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3-Thion-5-phenyl-dihydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3877) mit 20%iger Salpetersäure (WOLFF, LINDENHAYN, *B.* **36**, 4129). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 183°. Schwer löslich in Äther, warmem Alkohol und Wasser, leicht in siedendem Benzol. Unlöslich in Natronlauge. — Wird bei Einw. von Zink und Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

$[C_6H_5\cdot C_3HN_3\cdot S-]_2$

2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON_3$.

1. ***5 (bezw. 3) - Oxy - 3 (bezw. 5) - styryl - 1.2.4 - triazol*** $C_{10}H_9ON_3$ =
HO·C═══N / HN·N:C·CH:CH·C_6H_5 bezw. HO·C───N / N·NH·C·CH:CH·C_6H_5 ist desmotrop mit 3(bezw. 5)-Styryl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3), S. 179.

5 (bezw. 3) - Acetoxy - 3 (bezw. 5) - styryl - 1.2.4 - triazol $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = CH_3·CO·O·C═══N / HN·N:C·CH:CH·C_6H_5 bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben N-Acetyl-[5(bezw. 3)-acetoxy-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazol] (s. u.) beim Kochen von 3-Styryl-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, WITHAM, *Soc.* 77, 231). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 241—242°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Äther, fast unlöslich in siedendem Petroläther. — Wird durch Alkalilaugen leicht verseift.

1 - Methyl - 5 - acetoxy - 3 - styryl - 1.2.4 - triazol $C_{13}H_{13}O_2N_3$ = CH_3·CO·O·C═══N / CH_3·N·N:C·CH:CH·C_6H_5. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-3-styryl-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, OATES, *Soc.* 79, 666). — Krystalle. F: 88° bis 89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren leicht verseift.

1-Phenyl-3-äthoxy-5-styryl-1.2.4-triazol $C_{18}H_{17}ON_3$ = C_2H_5·O·C───N / N·N(C_6H_5)·C·CH:CH·C_6H_5. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolons-(3) (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 216). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 89—90°. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

1 - Phenyl - 5 - benzoyloxy - 3 - styryl - 1.2.4 - triazol $C_{23}H_{17}O_2N_3$ = C_6H_5·CO·O·C═══N / C_6H_5·N·N:C·CH:CH·C_6H_5. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-styryl-1.2.4-triazolons-(5) durch Einw. von Benzoylchlorid in siedendem Äther (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 216). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 125°. Leicht löslich in warmem Benzol, Äther und Alkohol.

N - Acetyl - [5(bezw. 3) - acetoxy - 3 (bezw. 5) - styryl - 1.2.4 - triazol] $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = CH_3·CO·N_3C_2(CH:CH·C_6H_5)·O·CO·CH_3. *B.* Neben 5-Acetoxy-3-styryl-1.2.4-triazol (s. o.) beim Kochen von 3-Styryl-1.2.4-triazolon-(5) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (YOUNG, WITHAM, *Soc.* 77, 231). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Äther. — Wird durch Alkalilaugen leicht verseift.

α - [3 - Oxy - 5 - styryl - 1.2.4 - triazolyl - (1)] - propionsäure $C_{13}H_{13}O_3N_3$ = HO·C───N / N·N[CH(CH_3)·CO_2H]·C·CH:CH·C_6H_5 ist desmotrop mit 5-Styryl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1), S. 180.

α-[3-Methoxy-5-styryl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure-methylester $C_{15}H_{17}O_3N_3$ = CH_3·O·C───N / N·N[CH(CH_3)·CO_2·CH_3]·C·CH:CH·C_6H_5. *B.* Durch Einw. von äther. Diazomethan-Lösung auf 5-Styryl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1532). — Zähflüssiges, gelbes Öl. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure Methylchlorid und eine bei 204° schmelzende Substanz, bei Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure eine bei 121° schmelzende Substanz.

α - [3 - Acetoxy - 5 - styryl - 1.2.4 - triazolyl - (1)] - propionsäure $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = CH_3·CO·O·C───N / N·N[CH(CH_3)·CO_2H]·C·CH:CH·C_6H_5. *B.* Durch Erwärmen von 5-Styryl-

1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) mit Acetanhydrid auf 100° (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1531). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (Zers.).

2. ***6-Oxy-2-methyl-4-α-pyridyl-pyrimidin*** $C_{10}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Methyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6), S. 180.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_3$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_7ON_3$.

1. ***4'-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]***[1]) $C_{10}H_7ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. II.

1-Phenyl-4'-äthoxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] $C_{18}H_{15}ON_3$, Formel II. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther mit Isoamylnitrit und Alkohol und Ansäuern mit Essigsäure (WITT, SCHMIDT, *B.* 25, 1017). — Rhomboeder oder Nadeln, die in Berührung mit der Mutterlauge ebenfalls in Rhomboeder übergehen. F: 160°.

2. ***1-Oxy-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Oxy-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin*** $C_{10}H_7ON_3$, Formel III.

1-Mercapto-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Mercapto-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin $C_{10}H_7N_3S$, Formel IV, ist desmotrop mit 1-Thion-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, S. 181.

III. IV.

2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_9ON_3$.

1. ***1-Oxy-5-methyl-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Oxy-5-methyl-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin*** $C_{11}H_9ON_3$, Formel V.

1-Mercapto-5-methyl-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Mercapto-5-methyl-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin $C_{11}H_9N_3S$, Formel VI, ist desmotrop mit 1-Thion-5-methyl-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, S. 181.

V. VI.

2. ***2'-Oxy-5-methyl-[chinolino-4'.3':3.4-pyrazol]***[1]) $C_{11}H_9ON_3$, Formel VII bezw. VIII.

VII. VIII. IX.

2-Phenyl-2'-oxy-5-methyl-[chinolino-4'.3':3.4-pyrazol] bezw. **2-Phenyl-2'-oxo-5-methyl-1'.2'-dihydro-[chinolino-4'.3':3.4-pyrazol]** $C_{17}H_{13}ON_3$, Formel IX bezw. X. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) oder deren Äthylester beim Kochen mit Zinnchlorür-Lösung (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2262). Beim Behandeln von 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) mit alkal. Reduktionsmitteln und Ansäuern des Reaktionsprodukts (K., J.). — Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 261°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser sowie in Alkalilaugen und verd. Säuren.

X.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON_3$.

7-Methyl-3-[3-oxy-phenyl]-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_{13}ON_3$, Formel I bezw. II.

I. CH_3 · (=N—CH·C_6H_4·OH; —N=—NH) II. CH_3 · (—N—CH·C_6H_4·OH; —N—NH)

2-p-Tolyl-7-methyl-3-[3-oxy-phenyl]-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{19}ON_3$, Formel III bezw. IV[1]). *B.* Beim Kochen von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol mit

III. CH_3 · (=N—CH·C_6H_4·OH; N—N·C_6H_4·CH_3) IV. CH_3 · (N—CH·C_6H_4·OH; N—N·C_6H_4·CH_3)

3-Oxy-benzaldehyd in 90%iger Essigsäure (NOELTING, WEGELIN, *B.* **30**, 2603). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°.

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON_3$.

3-[2-Oxy-phenyl]-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{13}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-C-[2-oxy-phenyl]-formazan (Bd. XVI, S. 27) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (FICHTER, FRÖHLICH, *C.* **1903** II, 427). — Nadeln. F: 167°. Löslich in Alkalilaugen.

(Formel: N—·C_6H_4·OH; N; N)

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON_3$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_9ON_3$.

1. ***Derivate des 6-Oxy-[indolo-2'.3':2.3-chinoxalins]***[2]), ***2-Oxy-indophenazins*** $C_{14}H_9ON_3$, Formel V (R=H), ***oder des 7-Oxy-[indolo-2'.3':2.3-chinoxalins]***[2]), ***3-Oxy-indophenazins*** $C_{14}H_9ON_3$, Formel VI (R=H), bezw. desmotrope Formen.

V. (NH, N, N, ·O·R) VI. (NH, N, N, ·O·R)

2(oder 3)-Äthoxy-indophenazin vom Schmelzpunkt 265° $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel V oder VI (R = C_2H_5). *B.* Neben dem bei 230° schmelzenden Isomeren (s. u.) beim Kochen von Isatin mit 3.4-Diamino-phenetol in essigsaurer Lösung; die Trennung der Isomeren erfolgt durch Kochen mit Acetanhydrid und Behandeln der entstandenen Acetylderivate (s. u.) mit Alkohol; das in Alkohol schwerer lösliche Acetylderivat (F: 208°) liefert bei der Verseifung die bei 265° schmelzende Verbindung, das leichter lösliche Acetylderivat (F: 171°) die bei 230° schmelzende Verbindung (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4012; vgl. M., RADCLIFFE, *B.* **32**, 1869). Eines der beiden Isomeren entsteht auch beim Erhitzen von 6(oder 7)-Äthoxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalon-(3) mit Eisessig (M., R., *B.* **32**, 1871). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 265° (B., M.).

2(oder 3)-Äthoxy-indophenazin vom Schmelzpunkt 230° $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel V oder VI (R = C_2H_5). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4013).

6-Acetyl-2(oder 3)-äthoxy-indophenazin vom Schmelzpunkt 208° $C_{18}H_{15}O_2N_3$, Formel VII oder VIII auf S. 119. Krystalle (aus Essigsäure). F: 208° (BURACZEWSKI,

---

[1]) Diese Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] veröffentlichten Arbeiten von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **104**, 102; **107**, 16) als **1-p-Toluidino-6-methyl-2-[3-oxy-phenyl]-benzimidazol** (s. nebenstehende Formel) zu formulieren.

(CH_3· —N(NH·C_6H_4·CH_3)—; —N=C·C_6H_4·OH)

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4013). Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Verseifen das 2(oder 3)-Äthoxy-indophenazin vom Schmelzpunkt 265°.

VII. [Strukturformel: N, N, N, $\cdot O \cdot C_2H_5$, $CH_3 \cdot CO$] VIII. [Strukturformel: N, N, N, $\cdot O \cdot C_2H_5$, $CH_3 \cdot CO$]

6-Acetyl-2(oder 3)-äthoxy-indophenazin vom Schmelzpunkt 171° $C_{18}H_{15}O_2N_3$, Formel VII oder VIII. Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4013). Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Verseifen 2(oder 3)-Äthoxy-indophenazin vom Schmelzpunkt 230°.

2. ***5-Oxy-1.5; 2.3-di-o-phenylen-Δ^3-1.2.4-triazolin (?)*** $C_{14}H_9ON_3$ = $C_6H_4 \langle {C(OH) \cdot N : C \atop N \text{———} N} \rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Monoamins $C_{14}H_{10}N_4$ (Syst. No. 3961) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 154). — Hellgelbe Prismen (aus Isoamylalkohol). Beginnt bei 320° zu sublimieren, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Isoamylalkohol und Nitrobenzol, sehr schwer löslich oder unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in Kalilauge, durch Kohlendioxyd fällbar; wird aus den Lösungen in konz. Säuren durch Wasser gefällt. — $AgC_{14}H_8ON_3$. Flockiger Niederschlag.

Methyläther $C_{15}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4 \langle {C(O \cdot CH_3) \cdot N : C \atop N \text{————} N} \rangle C_6H_4$ (?). *B.* Aus dem Silbersalz der vorhergehenden Verbindung beim Kochen mit Methyljodid (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 154). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 214° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, Essigester und Aceton. Löslich in verd. Säuren.

Nitroderivat $C_{14}H_8O_3N_4$ = $N_3C_{14}H_7(OH)(NO_2)$. *B.* Aus 5-Oxy-1.5; 2.3-di-o-phenylen-Δ^3-1.2.4-triazolin (?) durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure oder mit Salpeterschwefelsäure (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 155). Durch Behandeln des Monoamins $C_{14}H_{10}N_4$ (Syst. No. 3961) oder dessen Acetylverbindung mit Natriumnitrit in siedendem Eisessig (P., M.). — Gelbe Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 320°. Schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON_3$.

1. ***3-Oxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin*** $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin, S. 185.

[Strukturformel: $C_6H_5 \cdot$, $C_6H_5 \cdot$, N, N, N, $\cdot OH$]

3-Acetoxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin $C_{17}H_{13}O_2N_3$ = $(C_6H_5)_2C_3N_3(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin mit Acetanhydrid (BILTZ, *A.* **339**, 254). — Fast farblose Prismen (aus Acetanhydrid). F: 154° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol unter beginnender Verseifung, schwer in Ligroin, sehr schwer in Äther. — Wird durch Natronlauge leicht verseift.

2. ***6-Oxy-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin, S. 186.

[Strukturformel: C_6H_5, N, N, N, $HO \cdot$, $\cdot C_6H_5$]

3. ***6-Oxy-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin*** $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6), S. 187.

[Strukturformel: N, N, N, $HO \cdot$, $\cdot C_6H_5$]

6-Äthoxy-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin $C_{17}H_{15}ON_3$ = $NC_5H_4 \cdot C_4HN_2(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6) mit Äthylbromid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (PINNER, *B.* **34**, 4245). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen, löslich in Säuren. — Das Hydrobromid zerfällt beim Erhitzen auf 150° in 2-Phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6) und Äthylbromid. — $2C_{17}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorph. F: 205°.

6-Acetoxy-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin $C_{17}H_{13}O_2N_3$ = $NC_5H_4 \cdot C_4HN_2(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **34**, 4246). — Nadeln. F: 150°. — Geht beim Erhitzen auf 180—200° in Bis-[2-phenyl-6-α-pyridyl-pyrimidyl-(4)]-äther (S. 120) über.

Bis-[2-phenyl-6-α-pyridyl-pyrimidyl-(4)]-äther $C_{30}H_{20}ON_6 = [NC_5H_4 \cdot C_4HN_2(C_6H_5)]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Acetoxy-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin auf 180—200° (PINNER, *B.* **34**, 4246). — Nadeln. F: 208°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalilaugen.

3. 6-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin

$C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6), S. 188.

6-Acetoxy-5-methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin $C_{18}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot C_4N_2(CH_3)(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **34**, 4247). — Prismen (aus Alkohol). F: 104°.

4. 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-1.3.5-triazin

$C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-di-p-tolyl-dihydro-1.3.5-triazin, S. 188.

5. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{23}ON_3$.

1. ***3-Oxy-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazin*** $C_{21}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin, S. 188.

3-Acetoxy-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazin $C_{23}H_{25}O_2N_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_2C_3N_3(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin mit Acetanhydrid (BILTZ, *A.* **339**, 277). — Gelbe Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 136—137°. — Wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig oder bei Zusatz von Wasser zu einer Lösung in Acetanhydrid unter Bildung von 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin verseift.

2. ***6-Oxy-2.4-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{21}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.3.5-triazin, S. 188.

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON_3$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_9ON_3$.

1. ***1′-Oxy-[isochinolino-3′.4′:2.3-chinoxalin]***[1]) bezw. ***1′-Oxo-1′.2′-dihydro-[isochinolino-3′.4′:2.3-chinoxalin]***[1]) $C_{15}H_9ON_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Einw. von o-Phenylendiamin-hydrochlorid auf Phthalonimid (Bd. XXI, S. 565) in siedendem Wasser (GABRIEL, *B.* **37**, 4316). Beim Erhitzen des Lactons $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N:C—C_6H_4 \\ N:C \cdot O \cdot CO \end{smallmatrix} \rangle$ (Syst. No. 4554) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (MANUELLI, SILVESTRI, *G.* **34** I, 499). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 266° (M., S.), 267—268° (G.). Sublimierbar (G.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig (G.). — $2C_{15}H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (M., S.).

2. ***3-Oxy-[pyridino-3′.2′:1.2-phenazin]***[1]) $C_{15}H_9ON_3$, Formel III.

4-Chlor-3-oxy-[pyridino-3′.2′:1.2-phenazin][1]) („Chloroxychinolinphenazin") $C_{15}H_8ON_3Cl$, Formel IV. *B.* Aus 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) (Bd. XXI, S. 610) und o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **290**, 380).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

— Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in Benzol, Benzin, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in siedendem Eisessig 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-[pyridino-3'.2':1.2-phenazin]. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, bei Zusatz von Wasser in Rot übergehender Farbe. Gibt mit verd. Mineralsäuren und mit Natronlauge rote Salze.

2. 1'-Oxy-6(oder 7)-methyl-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin][1] bezw. **1'-Oxo-6(oder 7)-methyl-1'.2'-dihydro-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin][1]** $C_{16}H_{11}ON_3$, Formel I oder II bezw. III oder IV. *B.* Beim Erhitzen des Lactons

I. HO· N N ·CH_3 II. HO· N N ·CH_3

$CH_3\cdot C_6H_3\langle{}^{N:C—C_6H_4}_{N:\dot{C}\cdot O\cdot \dot{C}O}$ (Syst. No. 4554) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (MANUELLI, MASELLI, *G.* **35** II, 578). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 303°. Schwer löslich in

III. OC N H N ·CH_3 IV. OC N H N ·CH_3

Alkohol. — $C_{16}H_{11}ON_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbliche Prismen. — $2C_{16}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON_3$.

1. 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{21}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* **99** [1911], 1493, 1499. — *B.* Neben salicylsaurem Benzamidin bei der Einw. von Salicylsäureäthylester auf Benzamidin in Alkohol + Äther bei 40° (PINNER, *B.* **23**, 2937). — Gelbliche Nadeln. F: 246° (P., *B.* **23**, 2938). Schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser sowie in Alkalien und verd. Säuren (P., *B.* **23**, 2938). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—150° unter Bildung von Benzamid, Benzoesäure und Phenol gespalten (P., *B.* **23**, 3824). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, beim Erhitzen verschwindender Farbe (P., *B.* **23**, 2938).

C_6H_5 N N C_6H_5· N ·C_6H_4 OH

2.4-Diphenyl-6-[2-acetoxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{23}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5)_2C_3N_3(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin mit Acetanhydrid und etwas Zinkchlorid (PINNER, *B.* **23**, 2938). — Prismen (aus Alkohol). F: 140° bis 141°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{17}ON_3$.

1. ***2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel V. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester mit Benzamidin auf 40—50° (PINNER, *B.* **23**, 2939, 3824). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 214°.

V. C_6H_5 N N $HO\cdot C_6H_3(CH_3)$· N ·C_6H_5

2. ***2.4-Diphenyl-6-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel V. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester mit Benzamidin (PINNER, *B.* **23**, 2939, 3824). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 202°.

3. ***2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin*** $C_{22}H_{17}ON_3$, Formel V. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester mit Benzamidin auf 40—50° (PINNER, *B.* **23**, 2939, 3824). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 235°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-37}ON_3$.

Tri-[chinolyl-(6)]-carbinol $C_{28}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Tri-[chinolyl-(6)]-methan mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (NOELTING, SCHWARTZ, *B.* **24**, 1608). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-49}ON_3$.

Tri-[carbazolyl-(3)]-carbinol, Carbinolbase des Carbazolblaus $C_{37}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel. — Ameisensaures Farbsalz, Carbazolblau $[C_{37}H_{24}N_3]HCO_2$. *B.* Durch Verschmelzen von Carbazol mit wasserfreier Oxalsäure bei 150—200° (SUIDA, *B.* **12**, 1403; BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **20**, 1905; vgl. COPISAROW, *Soc.* **117** [1920], 1542). Blauviolette, mikroskopische Krystallaggregate. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit blauvioletter Farbe (S.), etwas löslich in siedendem Wasser (B., M.), unlöslich in Benzol und Petroläther (S.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (S.). Gibt mit Alkalien farblose Lösungen, die bei Zusatz von Säuren wieder blaue Salze abscheiden (S.). Beim Erhitzen sowie bei der Zinkstaub-Destillation entsteht Carbazol (B., M.). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol + etwas Eisessig Tri-[carbazolyl-(3)]-methan, das durch Bleidioxyd, Mangandioxyd oder Chloranil wieder in Farbstoff übergeführt wird (B., M.; vgl. C.). Einw. von Brom, von konz. Salpetersäure und von Acetanhydrid: S.

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

1. **3.5-Dioxy-1.2.4-triazol (Urazol)** $C_2H_3O_2N_3$ = HO·C═N / HN·N:C·OH bezw. HO·C—NH / N·N:C·OH ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin, S. 192.

1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = C_2H_5·O·C═N / C_6H_5·N·N:C·O·C_2H_5. *B.* Aus dem Disilbersalz des 1-Phenyl-3.5-dioxy-1.2.4-triazols bei längerem Kochen mit Äthyljodid in Äther oder Benzol (ACREE, *B.* **36**, 3146; *Am.* **31**, 185; **38**, 77; A., SHADINGER, *Am.* **39**, 136). In geringer Menge aus dem Monosilbersalz des 1-Phenyl-3.5-dioxy-1.2.4-triazols und Äthyljodid in Äther oder Benzol, neben 1-Phenyl-3.5-dioxy-1.2.4-triazol und 1-Phenyl-5-oxy-3-äthoxy-1.2.4-triazol (A., *B.* **36**, 3146; *Am.* **31**, 185; **38**, 70; vgl. WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 38). Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-5-oxy-3-äthoxy-1.2.4-triazols bei Einw. von Äthyljodid in Äther (A., *B.* **36**, 3147; *Am.* **38**, 71). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 53° (A., *B.* **36**, 3146; *Am.* **31**, 186). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (A., *B.* **36**, 3148; *Am.* **38**, 78). — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Salzsäure in Alkohol im Rohr auf 85° 1-Phenyl-5-oxy-3-äthoxy-1.2.4-triazol (A., *Am.* **38**, 78; A., SHADINGER, *Am.* **39**, 137), beim Abdampfen mit alkoh. Salzsäure 1-Phenyl-3.5-dioxy-1.2.4-triazol (A., *B.* **36**, 3148; *Am.* **38**, 78).

1-Phenyl-3.5-diacetoxy-1.2.4-triazol $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = CH_3·CO·O·C═N / C_6H_5·N·N:C·O·CO·CH_3. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3.5-dioxy-1.2.4-triazols bei Einw. von 1 Mol Acetylchlorid in kaltem trocknem Benzol (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 37; vgl. dagegen ACREE, *Am.* **38**, 79, 81, 84, 86). — Prismen. F: 113—115° (W., J.). Sehr leicht löslich in Benzol (W., J.). — Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Phenyl-2.4-diacetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin (S. 204) umgelagert (W., J.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkohol 1-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin (W., J.).

1-Phenyl-3.5-bis-benzylmercapto-1.2.4-triazol $C_{22}H_{19}N_3S_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.5-dimercapto-1.2.4-triazol beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 194). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 69,5°. Unlöslich in Wasser. Unlöslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Sehr beständig beim Schmelzen mit Alkalien und Kochen mit Säuren.

2. 3.5-Dioxy-6-methyl-1.6-dihydro-1.2.4-triazin $C_4H_7O_2N_3$ = $N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH){=}N}{C(OH)\cdot CH(CH_3)}{>}NH$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin, S. 221.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N_3$.

1. 2.4-Dioxy-1.3.5-triazin $C_3H_3O_2N_3$, Formel I.

6-Chlor-2.4-dimethoxy-1.3.5-triazin $C_5H_6O_2N_3Cl$, Formel II. *B.* Aus Cyanurchlorid beim Kochen mit Zinkstaub in wäßr. Methanol (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3195). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 81°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Schütteln mit wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung 4.6-Dimethoxy-2-mercapto-1.3.5-triazin (S. 270).

I. OH, N, N, N, OH   II. O·CH₃, N, N, Cl, N, O·CH₃

6-Chlor-2.4-diäthoxy-1.3.5-triazin $C_7H_{10}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Cyanurchlorid mit Zinkstaub in Alkohol (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3195). — Nadeln (aus Benzol). F: 43—44°. Kp_{12-14}: 144—145°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig.

O·C₂H₅, N, N, Cl, N, O·C₂H₅

2. Dioxy-Verbindungen $C_4H_5O_2N_3$.

1. ***3.5-Dioxy-6-methyl-1.2.4-triazin*** $C_4H_5O_2N_3$, Formel III, ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-6-methyl-tetrahydro-1.2.4-triazin, S. 227.

III. HO, N, OH, CH₃, N, N   IV. OH, N, N, HO, N, CH₃

2. ***4.6-Dioxy-2-methyl-1.3.5-triazin („Acetoguanamid")*** $C_4H_5O_2N_3$, Formel IV, ist desmotrop mit 4.6-Dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 227.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_6H_5O_2N_3$.

1. ***4.5(bezw. 6.7)-Dioxy-benztriazol*** $C_6H_5O_2N_3$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Form.

V. HO, HO, N, N, NH   VI. HO, HO, N, NH, N

1-Phenyl-6-chlor-4.5-dioxy-benztriazol $C_{12}H_8O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 235) beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (ZINCKE, *A.* **313**, 278). — Nadeln (aus Eisessig unter Zusatz von etwas Zinnchlorür und konz. Salzsäure). F: 214—215° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) 1-Phenyl-6-chlor-benztriazolchinon-(4.5).

HO, HO, Cl, N, N, N(C₆H₅)

6.7 (bezw. 4.5)-Dichlor-4.5(bezw. 6.7)-dioxy-benztriazol $C_6H_3O_2N_3Cl_2$, Formel VII bezw. VIII, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) oder aus 6.6.7-Trichlor-4.5-dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol bei Einw. von Zinnchlorür in verd. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **311**, 303). — Nadeln (aus Aceton + Benzol), Prismen mit $2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 260°. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und Aceton.

VII. HO, HO, Cl, Cl, N, N, NH   VIII. HO, HO, Cl, Cl, N, NH, N

Löslich in Alkalilaugen unter teilweiser Zersetzung. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure oder Chlor wieder 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5), beim Behandeln mit Chlorkalk 5-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4).

1-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-dioxy-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Behandeln mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (ZINCKE, *A.* **313**, 277). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Benzol. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Chlor oder Salpetersäure 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) zurück. Gibt bei Einw. von Chlorkalk-Lösung 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5).

HO, HO, Cl, N, N, N(C_6H_5), Cl

2-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-dioxy-benztriazol $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig (ZINCKE, *A.* **370**, 309). — Nadeln (aus Essigsäure). Sintert bei langsamem Erhitzen bei 130° und schmilzt bei 154—155° (Zers.); schmilzt in einem auf 165° vorgewärmten Bad bei 170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Löst sich in Alkalilauge mit roter Farbe und gibt allmählich einen blauschwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure schmutzig braun wird. — Liefert bei Einw. von Salpetersäure 2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) zurück.

HO, HO, Cl, =N, =N, N·C_6H_5, Cl

1-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-diacetoxy-benztriazol $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-dioxy-benztriazol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *A.* **313**, 278). — Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 187°. Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzin, leicht in Methanol, Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig.

CH_3·CO·O, CH_3·CO·O, Cl, N, N, N(C_6H_5), Cl

2-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-diacetoxy-benztriazol $C_{16}H_{11}O_4N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-dioxy-benztriazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *A.* **370**, 309). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189° bis 190°.

CH_3·CO·O, CH_3·CO·O, Cl, =N, =N, N·C_6H_5, Cl

N-Acetyl-[6.7(bezw. 4.5)-dichlor-4.5(bezw. 6.7)-diacetoxy-benztriazol] $C_{12}H_9O_5N_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot N_3C_6Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6.7-Dichlor-4.5-dioxy-benztriazol beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **311**, 304). — Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2. ***4.7-Dioxy-benztriazol*** $C_6H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

HO, N, N, NH, HO

4.7-Diäthoxy-benztriazol $C_{10}H_{13}O_2N_3 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2{<}{N \atop NH}{\geqslant}N$. *B.* Aus 2.3-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol und Behandeln des nicht näher beschriebenen 2.3-Diamino-hydrochinon-diäthyläthers mit salpetriger Säure (NIETZKI, *B.* **12**, 41; *A.* **215**, 150; vgl. N., RECHBERG, *B.* **23**, 1211). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233° (unkorr.) (N.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und in Eisessig; leicht löslich in Alkalilaugen und konz. Ammoniak; wird aus diesen Lösungen durch Säurezusatz wieder abgeschieden; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure; löst sich unverändert in Schwefelsäure (N.).

2. 3.5-Dioxy-3(bezw. 5)-phenyl-Δ^4(bezw. Δ^2)-1.2.4-triazolin $C_8H_9O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} HO\cdot C\!=\!=\!=N \\ HN\cdot NH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} HO\cdot C\!-\!-\!-NH \\ N\cdot NH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{array}.$$

5-Oxy-3-methylmercapto-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{19}ON_3S$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot S\cdot C\!-\!-\!-\!-N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \end{array}.$$

Vgl. 1.4.5-Triphenyl-3.5 endothio-1.2.4-triazolin-S-hydroxymethylat, Syst. No. 4671.

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

7.8-Dioxy-[benzo-1.2.3-triazin] $C_7H_5O_2N_3$, Formel I.

7-Oxy-8-methoxy-[benzo-1.2.3-triazin]-3-oxyd $C_8H_7O_3N_3$, Formel II. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1739. — *B.* Aus 2-Amino-vanillinoxim beim Behandeln mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure in der Kälte (SCMULEANU, *C.* **1903** II, 31). — Krystalle (aus Alkohol). Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech (SU.). Löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Alkalilaugen mit roter Farbe (SU.). — Liefert beim Erwärmen einer alkal. Lösung und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 2-Azidovanillin (SU.).

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N_3$.

4.6-Dioxy-2-phenyl-1.3.5-triazin $C_9H_7O_2N_3$, Formel III.

6-Äthoxy-4-äthylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin $C_{13}H_{15}ON_3S$, Formel IV. *B.* Aus Monothiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzoylimid durch längere Einw. von bromwasserstoffsaurem S-Äthyl-isothioharnstoff in Gegenwart von Natriumalkoholat bei Zimmertemperatur (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 370). — Prismen (aus Ligroin). F: 47—48°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ist sehr beständig beim Kochen mit Säuren und Alkalilaugen.

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N_3$.

3.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C{:}N \cdot N{:}C(NH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (HO·C₆H₄·C—N / HN·N:C·C₆H₄·OH) bezw. HO·C₆H₄·C—NH / N·N:C·C₆H₄·OH.

3.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$—N / HN·N:C·$C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Bis-[α-chlor-anisal]-hydrazin beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (STOLLÉ, BAMBACH, *J. pr.* [2] **74**, 16). Aus 5-[4-Methoxy-phenyl]-tetrazol (Syst. No. 4048) beim Erhitzen auf 218° (LOSSEN, COLMAN, *A.* **298**, 112). — Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 180—182° (ST., B.), 183° (L., C.). Schmilzt beim Eintauchen in ein Bad von 150° (ST., B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (ST., B.; L., C.). Leicht löslich in Alkalilaugen und warmer konzentrierter Soda-Lösung, wird durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt (ST., B.).

4-Phenyl-3.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{22}H_{19}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$—$N\cdot C_6H_5$ / N·N:C·$C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-anisal]-hydrazin beim Erhitzen mit Anilin auf 180° (STOLLÉ, BAMBACH, *J. pr.* [2] **74**, 17). — Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 250°. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen, schwer löslich in Säuren.

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N_3$.

2.4-Bis-[4-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{15}H_{11}O_2N_3$, Formel V.

6-Chlor-2.4-bis-[4-äthoxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{19}H_{18}O_2N_3Cl$, Formel VI. *B.*

Aus Cyanurchlorid und 4-Brom-phenetol beim Kochen mit Natrium in Äther, neben 2.4.6-Tris-[4-äthoxy-phenyl]-1.3.5-triazin (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3193, 3194). — Nadeln (aus Essigester). F: 149° (korr.). Leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Alkohol, Essigester und Eisessig, unlöslich in Wasser.

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

2.4.6-Trioxy-1.3.5-triazin, Cyanursäure $C_3H_3O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure, S. 239.

OH; N N; HO·⟨N⟩·OH

2-Oxy-4.6-dimethoxy-1.3.5-triazin (Cyanursäure-dimethylester) $C_5H_7O_3N_3 = N_3C_3(OH)(O\cdot CH_3)_2$ ist desmotrop mit 4.6-Dimethoxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin, S. 268.

Cyanursäure-trimethylester, Trimethylcyanurat $C_6H_9O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf Chlorcyan (A. W. HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 271), Bromcyan, Cyanurbromid (PONOMAREW, *B.* **18**, 3264; vgl. HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2471; HA., BAUER, *B.* **38**, 1007) oder Cyanurchlorid (Ho., *B.* **19**, 2063; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 130). Aus Silbercyanurat und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (P.; vgl. Ho., *B.* **19**, 2093). — Rhombische, pseudohexagonale Prismen (aus Äther) (FOCK, *B.* **19**, 2065; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 562). F: 132° (P.; KL.), 135° (Ho., *B.* **19**, 2064). Kp: 265° (Ho., *B.* **19**, 2064). Löslich in Wasser und Alkohol (Ho., O.). Unverändert löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (Ho., *B.* **19**, 2065). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 852, 858. — Geht bei längerem Kochen vollständig in Isocyanursäuretrimethylester über (Ho., *B.* **19**, 2064; vgl. Ho., O.; Po.; KL.). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1007) oder Kalilauge (Ho., O.; Ho., *B.* **19**, 2065) erhält man Cyanursäure. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° Cyanurchlorid und Methylchlorid (Ho., *B.* **18**, 2799). Gibt mit Ammoniak 6-Amino-2.4-dimethoxy-1.3.5-triazin (S. 269) und andere Produkte (Ho., O.; Ho., *B.* **19**, 2072). Geht bei kurzem Kochen mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung in Cyanursäure-triäthylester über; beim Eindampfen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol erhält man Cyanursäure-diäthylester (S. 269) (Ho., *B.* **19**, 2075, 2077). Bleibt beim Kochen mit Acetylchlorid unverändert (WHEELER, METCALF, *Am.* **20**, 68). — $C_6H_9O_3N_3 + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther (P.). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 0,95 Tle. (Ho., *B.* **19**, 2093).

Cyanursäure-triäthylester, Triäthylcyanurat $C_9H_{15}O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Einw. von Dicyan auf Natriumäthylat-Lösung (PONOMAREW, *B.* **15**, 515). Beim Behandeln von Bromcyan oder Chlorcyan mit Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur (MULDER, *R.* **1**, 63, 191; **2**, 133; **3**, 287; *B.* **15**, 70; **16**, 390, 2763; PONOMAREW, *B.* **15**, 513), neben Kohlensäure-diäthylester-imid (NEF, *A.* **287**, 313; vgl. HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2467). Beim Erhitzen von Kohlensäure-diäthylester-imid im Rohr auf 200° (HA., M., *B.* **28**, 2470). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Cyanurchlorid oder Cyanurbromid (P., *B.* **15**, 516; **18**, 3265; A. W. HOFMANN, *B.* **19**, 2074; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 131). In geringer Menge neben Isocyanursäure-triäthylester (S. 250) beim Erhitzen von Silbercyanurat mit Äthyljodid im Rohr auf 98—99° (P., *B.* **18**, 3271; KL.). Bei kurzem Kochen von Cyanursäure-trimethylester oder Trithiocyanursäure-trimethylester mit Natriumäthylat-Lösung (Ho.). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln mit 12 H_2O (aus eiskaltem Wasser), die rasch verwittern (MU., *R.* **1**, 203, 204; *B.* **16**, 390). F: 28—29° (P., *B.* **18**, 3265), 29° (MU., *R.* **1**, 64; *B.* **15**, 71; KL.), 29—30° (Ho.). Kp_{18}: 155° (NEF); Kp: 270° (Ho.), 275° (KL.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (MU., *R.* **2**, 153; *B.* **16**, 2763). 100 cm³ Wasser lösen bei gewöhnlicher Tempertur 0,7 g; die Lösung trübt sich bei 29° und wird beim Erkalten wieder klar (MU., *R.* **1**, 195; *B.* **16**, 390). Leicht löslich in Alkohol, Äther (P., *B.* **18**, 3265), Schwefelkohlenstoff und Chloroform (MU., *R.* **2**, 152; *B.* **16**, 2763). — Geht bei längerem Erhitzen auf 180° bis 200° (P., *B.* **18**, 3266; vgl. MU., *R.* **1**, 202; *B.* **16**, 390) sowie beim Kochen (Ho.; vgl. P., *B.* **18**, 3266) in Isocyanursäure-triäthylester über. Liefert beim Behandeln mit Salzsäure (MU., *R.* **4**, 98; **5**, 104; Ho.) oder beim Erhitzen mit Kalilauge (MU., *B.* **15**, 71; P., *B.* **18**, 3267; Ho.) Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad (P., *B.* **18**, 3267; Ho.) oder beim Behandeln mit verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (MU., *R.* **4**, 91; **5**, 105) erhält man Cyanursäure-diäthylester (S. 269). Liefert mit Phosphorpenta-

chlorid Cyanurchlorid (P., *B.* **18**, 3266). Addiert beim Behandeln mit Bromwasser 6 Atome Brom unter Bildung einer unbeständigen Verbindung (gelbe Nadeln; leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff) (Mu., *R.* **1**, 195; **2**, 135; *B.* **16**, 390, 2763). Liefert mit ca. 6%igem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 6-Amino-2.4-diäthoxy-1.3.5-triazin (S. 269) (Mu., *R.* **3**, 304; **5**, 108; P., *B.* **18**, 3266), beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 170° bis 180° Melamin (S. 245) und Ammelin (S. 244) (P., *B.* **18**, 3267). — Addiert unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei ca. 10° 2 Mol Bromcyan unter Bildung einer flüssigen, unbeständigen Verbindung $C_9H_{15}O_3N_3 + 2CNBr$ (Mu., *R.* **4**, 148). Gibt mit NESSLERschem Reagenz einen farblosen, amorphen Niederschlag (Mu., *R.* **2**, 152; *B.* **16**, 2763). — $C_9H_{15}O_3N_3 + HgCl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser; beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung erhält man Triäthylcyanurat (P., *B.* **18**, 3265).

Cyanursäure-triisoamylester, Triisoamyl-cyanurat $C_{18}H_{33}O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot C_5H_{11})_3$. *B.* Aus Chlorcyan und Natriumisoamylat-Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 131; vgl. A. W. HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 275; H., *B.* **19**, 2082). — Geruchloses Öl, das bei —18° nicht erstarrt. Destilliert größtenteils unverändert bei etwas oberhalb 360° (KL.). — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Cyanursäure (KL.).

Cyanursäure-triphenylester, Triphenylcyanurat $C_{21}H_{15}O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Behandeln von Chlorcyan mit Natriumphenolat-Lösung und Destillieren des entstandenen Öls (A. W. HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 275; vgl. NEF, *A.* **287**, 319, 321). Bei der Einw. von Natriumphenolat-Lösung auf Cyanurchlorid (H., *B.* **18**, 765 Anm.; **19**, 2083; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 132). Bei der Destillation von rohem, aus Anilin und Chlorameisensäureäthylester in äther. Lösung dargestelltem Carbanilsäure-äthylester (SCHIFF, *B.* **3**, 650). Beim Erhitzen von Kohlensäure-diphenylester-imid (Bd. VI, S. 160) (NEF). Bei der Einw. von überschüssigem Natriumphenolat auf 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin (S. 225) (OTTO, *B.* **20**, 2240). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 224° (H., OLSH.; KL.), 225° (NEF). Destilliert größtenteils unzersetzt (H., *B.* **19**, 2083). Löslich in Benzol (H., OLSH.), ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol (H., *B.* **19**, 2082), fast unlöslich in Äther und Wasser (H., OLSH.). — Wird beim Kochen mit Alkalien oder Säuren kaum angegriffen (H., *B.* **19**, 2083). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° erhält man Phenol und Cyanursäure (H., *B.* **19**, 2083).

Cyanursäure-tris-[4-nitro-phenylester], Tris-[4-nitro-phenyl]-cyanurat $C_{21}H_{12}O_9N_6 = N_3C_3(O\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Cyanursäuretriphenylester in gekühlte rote rauchende Salpetersäure (OTTO, *B.* **20**, 2236). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 194°. Mäßig löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol. Löst sich mit gelber Farbe in siedender Natronlauge. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 4-Nitrophenol und Cyanursäure. Auch beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Cyanursäure.

Cyanursäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-cyanurat $C_{24}H_{21}O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in geschmolzenes o-Kresol und allmählichen Zusatz von Cyanurchlorid (OTTO, *B.* **20**, 2237). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser.

Cyanursäure-tri-m-tolylester, Tri-m-tolyl-cyanurat $C_{24}H_{21}O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OTTO, *B.* **20**, 2238). — Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser.

Cyanursäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-cyanurat $C_{24}H_{21}O_3N_3 = N_3C_3(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTO, *B.* **20**, 2238). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Cyanursäure-trithymylester, Trithymylcyanurat $C_{33}H_{39}O_3N_3 = N_3C_3[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTO, *B.* **20**, 2239). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Cyanursäure-tris-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Trieugenylcyanurat $C_{33}H_{33}O_6N_3 = N_3C_3[O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2]_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OTTO, *B.* **20**, 2238). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Wasser.

2.4.6-Triacetoxy-1.3.5-triazin, O.O.O-Triacetyl-cyanursäure $C_9H_9O_6N_3 = N_3C_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Silbercyanurat in Äther (PONOMAREW, *B.* **18**, 3273). — Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 170° unter teilweiser Zersetzung. Löslich in Acetanhydrid, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Löst sich in Wasser unter Zersetzung in Cyanursäure und Essigsäure. Spaltet in alkoh. Lösung Essigsäure ab. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Acetanhydrid.

2.4.6-Tribenzoyloxy-1.3.5-triazin, O.O.O-Tribenzoyl-cyanursäure $C_{24}H_{15}O_6N_3 = N_3C_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Silbercyanurat im Rohr auf 100° (SENIER, *B.* **19**, 311). — Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Cyanursäure und Benzoesäure.

Trithiocyanursäure-trimethylester $C_6H_9N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot CH_3)_3$. *B.* Neben Methylsenföl beim Erhitzen von Methylrhodanid mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure auf 180—185° (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1351; **18**, 2197). Bei der Einw. von Methyljodid auf trithiocyanursaures Natrium in alkoh. Natronlauge (H., *B.* **18**, 2206). Aus Cyanurchlorid und Natrium-methylmercaptid in alkoh. Lösung (H., *B.* **18**, 2206; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 119). — Hexagonale Prismen (aus Eisessig) (FOCK, *B.* **19**, 2065). F: 188—189° (H., *B.* **13**, 1351; **18**, 2206; **19**, 2065). Sublimiert unter geringer Zersetzung (H., *B.* **13**, 1351). Löslich in heißem Eisessig, unlöslich in verd. Säuren (H., *B.* **13**, 1351). — Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 220° nur spurenweise zersetzt (H., *B.* **18**, 2198). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in Methylmercaptan und Cyanursäure (H., *B.* **18**, 2198). Wird durch konz. Salpetersäure zu Cyanursäure und Methansulfonsäure zersetzt (H., *B.* **13**, 1351; **18**, 2198). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° 2.4-Bis-methylmercapto-6-amino-1.3.5-triazin (S. 269), bei 160° 2-Methylmercapto-4.6-diamino-1.3.5-triazin (S. 271) (H., *B.* **18**, 2756, 2757). Beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 180—190° erhält man Melamin und Methylmercaptan (H., *B.* **18**, 2758; OBERMEYER, *B.* **20**, 2919). Analoge Reaktionen mit primären und sekundären Aminen: H., *B.* **18**, 2761 ff. Liefert bei kurzem Kochen mit Natriummethylat-Lösung Cyanursäure-dimethylester (S. 268) und Methylmercaptan (H., *B.* **19**, 2068), bei kurzem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung Cyanursäure-triäthylester (H., *B.* **19**, 2075).

Trithiocyanursäure-triäthylester $C_9H_{15}N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylrhodanid mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure auf 190° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2198). Aus Cyanurchlorid und Natrium-äthylmercaptid in alkoh. Lösung (H., *B.* **18**, 2206; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 119). — Tafeln (aus Eisessig). F: 27° (KL.). Siedet größtenteils unzersetzt bei etwa 350° (KL.). Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (KL.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 140° (KL.) oder 180° (H., *B.* **18**, 2198) Cyanursäure und Äthylmercaptan.

Trithiocyanursäure-triisoamylester $C_{18}H_{33}N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot C_5H_{11})_3$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylrhodanid mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure auf 190° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2198). Aus Cyanurchlorid und Natrium-isoamylmercaptid in alkoh. Lösung (H., *B.* **18**, 2206; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 120). — Hochsiedendes Öl (H., *B.* **18**, 2198). Erstarrt nicht bei —18° (KL.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 140° (KL.) oder 180° (H., *B.* **18**, 2198) in Cyanursäure und Isoamylmercaptan.

Trithiocyanursäure - triphenylester $C_{21}H_{15}N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Cyanurchlorid und Natrium-phenylmercaptid in alkoh. Lösung (H., *B.* **18**, 2206; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 120). — Prismen (aus Eisessig). F: 97° (KL.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 140° in Cyanursäure und Phenylmercaptan (KL.).

Trithiocyanursäure-tri-p-tolylester $C_{24}H_{21}N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Natrium-p-tolylmercaptid auf Cyanurchlorid in Alkohol (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 120). — Krystalle (aus Eisessig). F: 114°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 140° in Cyanursäure und p-Tolylmercaptan.

2.4.6 - Tris - [carboxymethyl - mercapto] - 1.3.5 - triazin (Rhodanuressigsäure, Cyanurtrithioglykolsäure) $C_9H_9O_6N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_3$. *B.* Beim Kochen des zugehörigen Triäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (HEINTZ, *A.* **136**, 229) und Behandeln des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure (KLASON, *B.* **14**, 733). Bei der Einw. von chloressigsaurem Kalium auf das tertiäre Kaliumsalz der Trithiocyanursäure (KL., *J. pr.* [2] **33**, 121). — Nadeln. F: 199,5° (Zers.) (KL., *B.* **14**, 733). Löslich in warmem Wasser (H.), warmem Alkohol und Äther (KL., *B.* **14**, 733). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad in Cyanursäure und Thioglykolsäure (KL., *B.* **14**, 734). — Die meisten Salze sind schwer oder unlöslich in Wasser (KL., *B.* **14**, 733). — Neutrales Bariumsalz. Prismen mit $6H_2O$. Fast unlöslich in Wasser (KL., *B.* **14**, 733).

Triäthylester $C_{15}H_{21}O_6N_3S_3 = N_3C_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Destillieren von Rhodanessigsäureäthylester (HEINTZ, *A.* **136**, 223, 227; KLASON, *B.* **14**, 733). — Nadeln (aus Äther). F: 80,5° (H.), 81° (KL.). Verflüchtigt sich langsam und fast ohne Zersetzung bei 170° (H.). Löslich in Alkohol, Äther (H.) und Schwefelkohlenstoff (KL.), kaum löslich in siedendem Wasser (H.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge rhodanuressigsaures Kalium (H.; vgl. KL.)

Triselenocyanursäure-trimethylester $C_6H_9N_3Se_3 = N_3C_3(Se \cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf triselenocyanursaures Natrium (dargestellt aus Cyanurchlorid und Natriumselenid) (STOLTE, *B.* **19**, 1578). — Gelbe Flocken (aus Alkohol). F: 174°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 180° Melamin und nicht näher untersuchtes Methylselenmercaptan.

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N_3$.

3-Oxy-5.6-bis-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-triazin $C_{15}H_{11}O_3N_3$, Formel I.

I. HO·C₆H₄, HO·C₆H₄ ; N, N, N ; OH

II. CH₃·O·C₆H₄, CH₃·O·C₆H₄ ; N, N, N ; OH

3-Oxy-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazin $C_{17}H_{15}O_3N_3$, Formel II, ist desmotrop mit 3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin, S. 274.

3-Acetoxy-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazin $C_{19}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin (S. 274) mit Acetanhydrid (BILTZ, ARND, *A.* **339**, 270). — Citronengelbe Blättchen (aus wenig Acetanhydrid). F: 157° (korr.; Zers.) (B., A.). Leicht löslich in Eisessig, Acetanhydrid und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther und Ligroin (B., A.). — Wird durch alkoh. Natronlauge leicht zu 3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.3-dihydro-1.2.4-triazin verseift (B., *A.* **339**, 245; B., A.).

CH₃·O·C₆H₄, CH₃·O·C₆H₄ ; N, N, N ; O·CO·CH₃

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N_3$.

Trioxy-Verbindungen $C_{21}H_{15}O_3N_3$.

1. ***2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin, o.o'.o''-Trioxy-kyaphenin*** $C_{21}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3656). — *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäureamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* **98**, 258, 261; vgl. GRIMAUX, *Bl.* [2] **13**, 26; MILLER, *B.* **22**, 2797; TINGLE, *Am.* **25**, 144; EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3653, 3655; COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **158** [1914], 951; *Bl.* [4] **15** [1914], 416). Beim Erhitzen von Salicylsäureamid mit Harnstoff auf 250° (EINH., SCHM.). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in siedenden Salicylsäuremethylester (T.). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 296—299° (M.). Sublimierbar (GR.). Zersetzt sich nicht bis 350° (GR.). Löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (GR.). Löst sich in 200 Tln. siedendem Terpentinöl (GR.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (M.) und in siedender alkoholischer Kalilauge (GR.). — Spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° in Phenol, Kohlendioxyd und Ammoniak (M.). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Salicylsäure und Ammoniak (GR.; M.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhält man 2-Chlor-benzonitril (HENRY, *B.* **2**, 492).

C₆H₄·OH ; N, N, N ; HO·C₆H₄, C₆H₄·OH

2.4.6-Tris-[2-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{24}H_{21}O_3N_3 = N_3C_3(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Methoxy-benzaldehyd mit Stickstoffsulfid N_4S_4 unter Luftausschluß (DAVIS, *Soc.* **87**, 1832, 1834). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***2.4.6-Tris-[4-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin, p.p'.p''-Trioxy-kyaphenin*** $C_{21}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin mit sublimiertem Aluminiumchlorid auf 180—190° (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3194). — Gelbliche Nadeln (aus Pyridin + Essigsäure). F: 357° (korr.).

C₆H₄·OH ; N, N, N ; HO·C₆H₄, C₆H₄·OH

2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{24}H_{21}O_3N_3 = N_3C_3(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 1538). — *B.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Stickstoffsulfid N_4S_4 unter Ausschluß von Luft (FR., D., *Soc.* **85**, 260, 264, 1537). — Blättchen (aus Benzol). F: 217° (FR., D., *Soc.* **85**, 264, 1537). Beständig beim Erhitzen auf hohe Temperaturen (FR., D., *Soc.* **85**, 1538).

Schwer löslich in Alkohol; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Fr., D., *Soc.* **85**, 261).

2.4.6-Tris-[4-äthoxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{27}H_{27}O_3N_3 = N_3C_3(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenetol mit Cyanurchlorid und Natrium in wasserfreiem Äther (Diels, Liebermann, *B.* **36**, 3193). — Gelbliche Tafeln (aus Essigester). F: 171° (korr.). Löslich in heißem Äther, Aceton, Eisessig und Essigester, sehr schwer löslich in Wasser.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

5.6-Dioxy-3-[6.7-dioxy-isochinolyl-(1)]-indazol $C_{16}H_{11}O_4N_3$, Formel I.

5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolyl-(1)]-indazol, „Diazopapaverin" $C_{20}H_{19}O_4N_3$, Formel II. *B.* Durch Diazotieren von Aminopapaverin (Bd. XXII, S. 515)

I. HO· HO· N HC ·OH N=N ·OH

II. CH₃·O· CH₃·O· N HC ·O·CH₃ N=N ·O·CH₃

mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Kühlung und Erwärmen der Lösung auf Zimmertemperatur (Pschorr, Stählin, Silberbach, *B.* **37**, 1934). — Tafeln (aus Alkohol). F: 281° (korr.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in ca. 180 Tln. siedendem Alkohol.

„Diazopapaverin-hydroxymethylat" $C_{21}H_{23}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Diazopapaverin mit Methyljodid in Chloroform im Rohr auf 100° (Pschorr, Stählin, Silberbach, *B.* **37**, 1935). Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Stehenlassen von Diazopapaverin mit Dimethylsulfat in Chloroform (Psch., St., Si.). — Bei kurzem Erhitzen des Jodids mit Kalilauge entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{23}O_5N_3$ [orangegelbe Blättchen (aus Wasser); F: 170° (korr.)], die mit Jodwasserstoff das Jodid zurückbildet. — Jodid $C_{21}H_{22}O_4N_3 \cdot I$. Citronengelbe Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Das wasserfreie Salz sintert bei 185° und schmilzt gegen 198° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in ca. 15 Tln. Wasser. — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{22}O_4N_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169° (korr.).

CH₃·O· CH₃·O· N(CH₃)·OH HC ·O·CH₃ N=N ·O·CH₃

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n+1}ON_3$.

1. **3-Oxo-1.2.4-triazolidin, 1.2.4-Triazolidon-(3)** $C_2H_5ON_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}NH \\ HN\cdot NH\cdot CO \end{array}$.

1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil bezw. **1.4-Diphenyl-3-anilino-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{20}H_{18}N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Suspension von N″-Anilino-N.N′-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 290) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung (Busch, Mehrtens, *B.* **38**, 4054; Merck, D. R. P. 161235; *C.* **1905** II, 181; *Frdl.* **8**, 1240). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 128° (B., Mehr.; Merck). Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer in Petroläther (B., Mehr.; Merck). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung (B., Mehr.) oder besser mit Natriumnitrit in alkoholisch-essigsaurer Lösung (B., Mehr.; Merck) 1.4-Diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin (S. 349). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird Formaldehyd abgespalten (B., Mehr.).

4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazolidon-(3)-anil bezw. **4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-3-anilino-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{20}H_{17}N_4Br = \begin{array}{l} H_2C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4Br\cdot N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4Br\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von N″-[4-Brom-anilino]-N.N′-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 445) mit überschüssigem Formaldehyd (Busch, Brandt, *J. pr.* [2] **74**, 542). — Nadeln. F: 119°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4013).

4-Phenyl-1-p-tolyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil bezw. **4-Phenyl-1-p-tolyl-3-anilino-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von N″-p-Toluidino-N.N′-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 520) mit Formaldehyd (Busch, Mehrtens, *B.* **38**, 4067). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und siedendem Alkohol. — Gibt bei Einw. von salpetriger Säure 4-Phenyl-1-p-tolyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin.

1-Phenyl-4-p-tolyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil bezw. **1-Phenyl-4-p-tolyl-3-anilino-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$ oder **1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-p-tolylimid** bezw. **1.4-Diphenyl-3-p-toluidino-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von N″-Anilino-N-phenyl-N′-p-tolyl-guanidin (Bd. XV, S. 291) mit Formaldehyd (Busch, Mehrtens, *B.* **38**, 4067). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 148°.

1-Phenyl-4-p-tolyl-1.2.4-triazolidon-(3)-p-tolylimid bezw. **1-Phenyl-4-p-tolyl-3-p-toluidino-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{22}H_{22}N_4$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von N''-Anilino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin (Bd. XV, S. 291) in Alkohol mit 40%iger Formaldehyd-Lösung (MERCK, D. R. P. 161235; *C.* **1905** II, 181; *Frdl.* **8**, 1240; BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4068). — Nadeln. F: 132° (B., MEHR.), 134° (MERCK). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol (MERCK). — Gibt beim Behandeln mit Oxydationsmitteln 1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-endo-p-tolylimino-1.2.4-triazolin (S. 351) (MERCK; B., MEHR.).

2. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazolidin, 3(bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazolidon-(5 bezw. 3) $C_3H_7ON_3$ = $\begin{matrix} OC\text{———}NH \\ HN\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.4-Diphenyl-5-methyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil bezw. **1.4-Diphenyl-3-anilino-5-methyl-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_{21}H_{20}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 290) mit Acetaldehyd in Alkohol (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4061). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung 1.4-Diphenyl-3.5-endoanilo-5-methyl-1.2.4-triazolin (S. 352).

3. 6-Oxo-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_5H_{11}ON_3$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} NH\cdot CH(CH_3) \\ NH\text{——}CO \end{matrix}\!>\!NH$.

1-Phenyl-6-oxo-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{11}H_{15}ON_3$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} NH\cdot CH(CH_3) \\ NH\text{——}CO \end{matrix}\!>\!N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen einer äther. Lösung von Phenylisocyanat mit einer Lösung von Aldehydammoniak in Alkohol und Äther (DIXON, *Soc.* **61**, 521). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 199—200° (unkorr.) unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Phenylharnstoff, Ammoniak und Acetaldehyd zerlegt.

1-Cyan-6-imino-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_6H_{11}N_5$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} NH\cdot CH(CH_3) \\ NH\text{——}C(:NH) \end{matrix}\!>\!N\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak (S. 7) mit Dicyandiamid in wäßr. Lösung (POHL, *J. pr.* [2] **77**, 538). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Wird durch siedendes Wasser oder verd. Natronlauge sowie durch warme verdünnte Salzsäure zersetzt. — Pikrat $C_6H_{11}N_5 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol).

1-Cyan-6-nitrosimino-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_6H_{10}ON_6$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} NH\text{—}CH(CH_3) \\ NH\cdot C(:N\cdot NO) \end{matrix}\!>\!N\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (POHL, *J. pr.* [2] **77**, 540). — Gelbliche Nädelchen (aus Essigester). F: 156°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in kaltem Äther, Petroläther und Ligroin. — Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

6-Thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_5H_{11}N_3S$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} NH\cdot CH(CH_3) \\ NH\text{——}CS \end{matrix}\!>\!NH$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Thioharnstoff in heißer konzentrierter wäßriger Lösung (NENCKI, *B.* **7**, 162; DIXON, *Soc.* **61**, 510). — Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 183—184° (unkorr.; Zers.) (D.). Schwer löslich in siedendem Wasser, schwerer in heißem 90%igem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol, Äther (N.), Benzol und Chloroform (D.). Die wäßrige und alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter (N.). — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Säuren in Acetaldehyd, Ammoniak und Thioharnstoff (N.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entstehen Acetaldehyd, Ammoniak, Acetylthioharn-

stoff und andere Produkte (D.). — $C_5H_{11}N_3S + AgNO_3$. Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Silbersulfid, Thioharnstoff, Harnstoff, Acetaldehyd und Ammoniumnitrat (D.). — Pikrat $C_5H_{11}N_3S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 230° (D.).

6-Thion-1.2.4-trimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_6H_{13}N_3S$ = $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\text{———}CS}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen von Methylsenföl und Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* **61**, 517). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht unter Abspaltung von Ammoniak und Acetaldehyd N-Methyl-thioharnstoff. — Pikrat $C_6H_{13}N_3S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser) oder Tafeln. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser.

1-Äthyl-6-thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_7H_{15}N_3S$ = $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\text{———}CS}{>}N\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (DIXON, *Soc.* **53**, 414; vgl. SCHIFF, *B.* **9**, 573). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136° (Zers.) (D.).

1-Allyl-6-thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_8H_{15}N_3S$ = $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\text{———}CS}{>}N\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (SCHIFF, *B.* **9**, 571; DIXON, *Soc.* **53**, 415). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107° bis 108° (SCH.), 108—109° (D.). Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser (SCH.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in N-Allyl-thioharnstoff, Acetaldehyd und Ammoniak.

1-Phenyl-6-thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{11}H_{15}N_3S$ = $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\text{———}CS}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Phenylsenföl in warmer alkoholischer Lösung (SCHIFF, *B.* **9**, 567; DIXON, *Soc.* **53**, 416) oder beim Zusammenschmelzen (D., *Soc.* **61**, 518 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 148° (SCH.), bei 148—149° (D., *Soc.* **53**, 416). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (D., *Soc.* **53**, 416). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetaldehyd, Ammoniak und Phenylthioharnstoff (D., *Soc.* **61**, 518 Anm.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff (SCH.). — $C_{11}H_{15}N_3S + 2AgNO_3$. Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetaldehyd, Ammoniumnitrat, Salpetersäure, Phenylharnstoff und Silbersulfid (D., *Soc.* **61**, 519).

1-o-Tolyl-6-thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{12}H_{17}N_3S$ = $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\text{———}CS}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von o-Tolylsenföl und Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* **53**, 418). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 158—159° (D., *Soc.* **53**, 418). Unlöslich in Wasser (D., *Soc.* **53**, 418). — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entstehen N-o-Tolyl-N'-acetyl-thioharnstoff und andere Produkte (D., *Soc.* **61**, 520). — $C_{12}H_{17}N_3S + 2AgNO_3$. Unbeständiger Niederschlag (D., *Soc.* **61**, 520).

1-Benzyl-6-thion-2.4-dimethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{12}H_{17}N_3S$ = $CH_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop NH\text{———}CS}{>}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aldehydammoniak und Benzylsenföl in warmer alkoholischer Lösung (DIXON, *Soc.* **53**, 411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform.

6-Thion-2.4-bis-trichlormethyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_5H_5N_3Cl_6S$ = $CCl_3\cdot HC{<}{NH\cdot CH(CCl_3) \atop NH\text{———}CS}{>}NH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Rhodanwasserstoff, Bd. III, S. 172.

4. 6-Oxo-2.4-diisobutyl-hexahydro-1.3.5-triazin

6-Oxo-2.4-diisobutyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{11}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC{<}{NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \atop NH\text{—————}CO}{>}NH$.

6-Thion-2.4-diisobutyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{11}H_{23}N_3S$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC{<}{NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2] \atop NH\text{—————}CS}{>}NH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Thioharnstoff, Bd. III, S. 190.

1-Phenyl-6-thion-2.4-diisobutyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{17}H_{27}N_3S$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC<\overset{NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{NH\text{———————}CS}>N\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Phenylsenföl, Bd. XII, S. 459.

1-Benzyl-6-thion-2.4-diisobutyl-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{18}H_{29}N_3S$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC<\overset{NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{NH\text{———————}CS}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Benzylsenföl, Bd. XII, S. 1059.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON_3$.

1. Oxo-Verbindungen $C_2H_3ON_3$.

1. *4(bezw. 5)-Oxo-1.2.3-triazolin, 1.2.3-Triazolon-(4 bezw. 5)* $C_2H_3ON_3$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}CO\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{——}CO\\ N\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2C\text{——}CO\\ N:N\cdot NH\end{matrix}$ oder *4(bezw. 5)-Oxy-1.2.3-triazol* $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot OH\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{——}C\cdot OH\\ N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot OH\\ N:N\cdot NH\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Diazoacetamid (Bd. XXV, S. 113) mit verd. Kalilauge oder Barytwasser (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 4141). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 135° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Reagiert gegen Lackmus sauer. — Wird durch siedende Schwefelsäure zersetzt. Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure violettrot.

1.2.3-Triazolon-(4)-anil bezw. **4-Anilino-1.2.3-triazol** $C_8H_8N_4$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}C:N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol mit alkoh. Ammoniak im Rohr (DIMROTH, *A.* **364**, 213). Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid (S. 135) beim Erhitzen auf 145° oder beim Kochen mit Pyridin (D., *A.* **364**, 211). Aus 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (D., *B.* **35**, 4060; *A.* **364**, 208) oder 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (D., *A.* **364**, 208) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. — Blättchen (aus Wasser). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure (D., *B.* **35**, 4060). Leicht löslich in Soda-Lösung und verd. Natronlauge (D., *A.* **364**, 215). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure N-Phenyl-glykolsäureamidin (Bd. XII, S. 483) (D., *A.* **364**, 217). — $AgC_8H_7N_4$. Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak und verd. Salpetersäure; zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (D., *A.* **364**, 215). — Hydrochlorid. F: 128° (D., *A.* **364**, 215).

Acetylderivat $C_{10}H_{10}ON_4 = C_8H_7N_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Anilino-1.2.3-triazol oder 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol (S. 135) mit Acetanhydrid (D., *A.* **364**, 215). — Nadeln (aus Eisessig). F: 137—138°. — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung 4-Anilino-1.2.3-triazol.

N-Carbonsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_2N_4 = C_8H_7N_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 4-Anilino-1.2.3-triazol in Natronlauge mit Chlorameisensäureäthylester (D., *A.* **364**, 216). — Blätter (aus Benzol). F: 147°. Unlöslich in Natronlauge. — Wird durch alkoh. Kalilauge zu 4-Anilino-1.2.3-triazol verseift.

N-Nitrosoderivat $C_8H_7ON_5 = C_8H_7N_4\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von 4-Anilino-1.2.3-triazol in verd. Salzsäure mit Natriumnitrat bei —5° (D., *A.* **364**, 217). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115—116° (Zers.). Löslich in Natronlauge. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam 4-Anilino-1.2.3-triazol zurück.

1-Methyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil bezw. **1-Methyl-5-anilino-1.2.3-triazol** $C_9H_{10}N_4$ = $\begin{matrix}H_2C\text{——}C:N\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-chlor-1.2.3-triazol (S. 12) mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad (DIMROTH, *A.* **364**, 225). Aus 1-Phenyl-5-methylamino-1.2.3-triazol (S. 135) beim Erhitzen auf 110°, beim Kochen mit Wasser oder leichter beim Kochen mit Pyridin (D., *A.* **364**, 221). — Blättchen (aus Wasser). F: 172°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser.

2-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **2-Phenyl-4-oxy-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-oxy-osotriazol** $C_8H_7ON_3 = \begin{array}{l} HC\text{———}CO \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot OH \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4-oxy-5-amino-1.2.3-triazol mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Verkochen der entstandenen Diazonium-Lösung mit Kupferpulver (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 160). — Nadeln (aus Wasser). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol** $C_8H_7ON_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}CO \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{=}C\cdot OH \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei längerem Erwärmen von Azidobenzol mit Essigester und Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, *B.* **35**, 4057; *A.* **335**, 81). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3939) mit Wasser (D., *B.* **35**, 4054). — Krystalle. F: 118—119° (D., *B.* **35**, 4054; *A.* **335**, 82). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; leicht löslich in verd. Natronlauge und in Soda-Lösung, löslich in warmer konzentrierter Salzsäure (D., *A.* **335**, 82). — Wird beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure zersetzt (D., *A.* **335**, 82). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 1-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-triazol (Syst. No. 3888) (D., TAUB, *B.* **39**, 3912, 3915). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in stark sodaalkalischer Lösung 1-Phenyl-4-benzolazo-5-oxy-1.2.3-triazol (Syst. No. 3888), in schwach sodaalkalischer Lösung eine mit diesem isomere Verbindung $C_{14}H_{11}ON_5$ (Blättchen aus Eisessig; F: 162—163°; löslich in heißem Alkohol und Eisessig) (D., *A.* **335**, 87). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (D., *A.* **335**, 82). — $NaC_8H_6ON_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., *A.* **335**, 83). — $C_8H_7ON_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 124—125° (D., *A.* **335**, 82). Gibt schon beim Aufbewahren an der Luft Chlorwasserstoff ab.

1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **1-[4-Brom-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol** $C_8H_6ON_3Br = \begin{array}{l} H_2C\text{—}CO \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_4Br \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{=}C\cdot OH \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_4Br \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3939) mit Wasser (DIMROTH, *A.* **338**, 173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

2-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid bezw. **2-Phenyl-4-amino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-amino-osotriazol** $C_8H_8N_4 = \begin{array}{l} HC\text{———}C:NH \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung mit Natronlauge auf dem Wasserbad (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 157). — Nadeln (aus Wasser). F: 70°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol.

2-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-acetimid bezw. **2-Phenyl-4-acetamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-acetamino-osotriazol** $C_{10}H_{10}ON_4 = \begin{array}{l} HC\text{———}C:N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_6H_5\cdot N\left<\begin{array}{l} N:C\cdot N(CO\cdot CH_3) \\ N:C\text{———}N \end{array}\right>N$ (Syst. No. 4187) mit Alkohol (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 156). — Nadeln. F: 166°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und siedendem Benzol.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol** $C_8H_8N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}C:NH \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{=}C\cdot NH_2 \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (DIMROTH, *A.* **364**, 213). Beim Kochen von [1-Phenyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-urethan (s. u.) mit verd. Natronlauge (D., *A.* **364**, 211). — Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Benzol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. — Lagert sich beim Erhitzen auf 145° oder beim Kochen mit Pyridin in 4-Anilino-1.2.3-triazol (S. 134) um. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure N-Phenyl-glykolsäureamidin (D., *A.* **364**, 217).

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-methylimid bezw. **1-Phenyl-5-methylamino-1.2.3-triazol** $C_9H_{10}N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}C:N\cdot CH_3 \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{=}C\cdot NH\cdot CH_3 \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol mit wäßrig-alkoholischer Methylamin-

Lösung bei Zimmertemperatur (DIMROTH, *A.* **364**, 220). — Prismen (aus Benzol). F: 102°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther. Löslich in verd. Salzsäure. — Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Wasser oder besser mit Pyridin in 1-Methyl-5-anilino-1.2.3-triazol (S. 134) um.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil bezw. **1-Phenyl-5-anilino-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{12}N_4$ = H_2C——$C:N\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. HC══$C\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol mit Anilin (DIMROTH, *A.* **364**, 225). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in rauchender Salzsäure, unlöslich in verd. Salzsäure.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-[carbäthoxy-imid] bezw. **1-Phenyl-5-[carbäthoxy-amino]-1.2.3-triazol, [1-Phenyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-carbamidsäure-äthylester, [1-Phenyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-urethan** $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = H_2C——$C:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. HC══$C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-azid beim Kochen mit Alkohol (DIMROTH, *A.* **364**, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 98°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol (S. 135). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure vollständig zersetzt.

1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **1-p-Tolyl-5-oxy-1.2.3-triazol** $C_9H_9ON_3$ = H_2C——CO / $N:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. HC══$C\cdot OH$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1-p-Tolyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) mit Wasser (DIMROTH, *A.* **338**, 164). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 137°. Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

[5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure, 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1) bezw. **[5-Oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-essigsäure** $C_4H_5O_3N_3$ = H_2C——CO / $N:N\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. HC══$C\cdot OH$ / $N:N\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **39**, 3782; C., THOMPSON, *B.* **39**, 4140. — *B.* Beim Kochen von Diazoacetyl-glycin-äthylester (Bd. XXV, S. 114) oder von 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid (s. u.) mit verd. Natronlauge (C., TH., *B.* **39**, 3407, 3409). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen gegen 169—170°; verpufft bei raschem Erhitzen (C., TH., *B.* **39**, 3408). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure (C., TH., *B.* **39**, 3408). — Gibt mit p-Toluoldiazoniumsulfat in alkal. Lösung 4-p-Toluolazo-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1) (S. 224) (C., TH., *B.* **39**, 4143). — Hydrochlorid (?). Krystalle. F: 151° (C., TH., *B.* **39**, 3408).

1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid $C_4H_6O_2N_4$ = H_2C——CO / $N:N\cdot N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **39**, 3782; C., THOMPSON, *B.* **39**, 4140. — *B.* Das Ammoniumsalz erhält man bei Einw. von gesättigtem wäßrigem Ammoniak auf Diazoacetyl-glycin-äthylester oder -amid (Bd. XXV, S. 114) bei Zimmertemperatur (C., TH., *B.* **39**, 1385, 3402). — Hygroskopische Prismen (aus Wasser). F: 154—155° (Zers.) (C., TH., *B.* **39**, 3404). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform und Essigester (C., TH., *B.* **39**, 3405). — Verpufft bei raschem Erhitzen (C., TH., *B.* **39**, 3404). Das Ammoniumsalz liefert beim Behandeln mit Bromwasser 4.4-Dibrom-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid (C., TH., *B.* **39**, 1387; C., WELDE, *B.* **40**, 1200; **43** [1910], 857). Bei Einw. von salpetriger Säure entsteht das Ammoniumsalz des [5-Oxo-4-oximino-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure-amids (S. 224) (C., TH., *B.* **39**, 1387, 3405; C., W., *B.* **40**, 1198). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—140° erhält man Chloressigsäure, Glykolsäure, Stickstoff und Ammoniak (C., TH., *B.* **39**, 3406). Liefert beim Behandeln mit p-Toluoldiazoniumsulfat in alkal. Lösung 4-p-Toluolazo-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid (S. 224) (C., TH., *B.* **39**, 4143). — $NH_4C_4H_5O_2N_4$. Säulen (aus Ammoniak). Zersetzt sich gegen 149° (C., TH., *B.* **39**, 1386). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (C., TH., *B.* **39**, 1385). — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen schwach (C., TH., *B.* **39**, 3404). Spaltet beim Behandeln mit Alkalien schon in der Kälte Ammoniak ab.

1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-acetylamid $C_6H_8O_3N_4$ =
H_2C——CO
$\overset{|}{N}:N\cdot\overset{|}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid auf 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid (s. o.) (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 3403, 3405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Spaltet beim Behandeln mit Alkalien schon in der Kälte Ammoniak ab.

1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-benzoylamid $C_{11}H_{10}O_3N_4$ =
H_2C——CO
$\overset{|}{N}:N\cdot\overset{|}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat-Lösung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 3403, 3405). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Aceton). F: 185° (Zers.). Mäßig löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther. Wird durch heißes Wasser und Alkohol allmählich zersetzt. Spaltet bei Einw. von kalten Alkalien Ammoniak ab.

[5-Oxo-1.2.3-triazolinyl-(1)-acetyl]-glycin-amid $C_6H_9O_3N_5$ =
H_2C——CO
$\overset{|}{N}:N\cdot\overset{|}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **39**, 3782; C., THOMPSON, *B.* **39**, 4140. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei Einw. von gesättigtem wäßrigem Ammoniak auf Diazoacetyl-glycylglycin-äthylester oder -amid bei gewöhnlicher Temperatur (C., TH., *B.* **39**, 1385). — $NH_4C_6H_8O_3N_5$. Fast farblose, glasartige Masse. Zersetzt sich gegen 153° (C., TH., *B.* **39**, 1386). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln.

4.4-Dibrom-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid $C_4H_4O_2N_4Br_2$ =
Br_2C——CO
$\overset{|}{N}:N\cdot\overset{|}{N}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf das Ammoniumsalz des 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amids (S. 136) oder auf das Ammoniumsalz des [5-Oxo-4-oximino-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure-amids (S. 224) in der Kälte (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1387; C., WELDE, *B.* **40**, 1200; **43** [1910], 857). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 120° an braun, zersetzt sich bei 151° (C., W., *B.* **43**, 861). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (C., W., *B.* **43**, 861). — Zersetzt sich allmählich an der Luft; zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak, Bromwasserstoff und Oxalsäure (C., W., *B.* **43**, 857).

2. ***3 (bezw. 5)-Oxo-1.2.4-triazolin, 1.2.4-Triazolon-(3 bezw. 5)*** $C_2H_3ON_3$ =
HC═══N / $\overset{|}{HN}\cdot NH\cdot\overset{|}{CO}$ bezw. HC———NH / $\overset{\|}{N}\cdot NH\cdot\overset{|}{CO}$ oder ***3 (bezw. 5)-Oxy-1.2.4-triazol*** HC═══N / $\overset{|}{HN}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot OH$ bezw. HC———N / $\overset{\|}{N}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot OH$ bezw. HC——NH / $\overset{\|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot OH$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetonsemicarbazon oder Diformylsemicarbazid mit konz. Ameisensäure (WIDMAN, CLEVE, *B.* **31**, 379). Beim Behandeln von 4-Amino-1.2.4-triazolon-(5) (S. 142) mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BUSCH, *C.* **1901** I, 937). Beim Erhitzen von 5-Oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) auf den Schmelzpunkt (MANCHOT, *B.* **31**, 2447). — Krystalle (aus Alkohol), Tafeln. F: 234° (W., C.; B.), 232° (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in Salzsäure (W., C.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (W., C.). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 5-Nitro-1.2.4-triazolon-(3) (M., NOLL, *A.* **343**, 24). — Gibt in alkal. Lösung mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine rote Färbung (M.). — $Cu(C_2H_2ON_3)_2 + CuO$ (bei 100°). Blaugrün. Unlöslich in Wasser und Alkohol (W., C.). — $Ag_2C_2HON_3$. Lichtbeständiger Niederschlag. Verpufft schwach oberhalb 150° (W., C.).

1.2.4-Triazolon-(3)-imid bezw. **3-Amino-1.2.4-triazol** $C_2H_4N_4$ = HC═══N / $\overset{|}{HN}\cdot NH\cdot\overset{|}{C}:NH$ bezw. HC══N / $\overset{|}{HN}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig: HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 80. — *B.* Beim Eindampfen von Formylaminoguanidinnitrat mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 45). Aus 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **38**, 554; HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 79; TH., MA., *A.*

303, 54; C., Darapsky, Müller, *B.* **40**, 818, 830) oder bei längerem Kochen mit Essigsäure (Th., M., *A.* **303**, 54). — Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Essigester). F: 159° (Th., Ma., *A.* **303**, 46; C., D., Mü., *B.* **40**, 830). Sublimiert bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung (H., S.; Th., Ma.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther und Aceton (Th., Ma.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Siedehitze schwach (Th., Ma.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 3.3′-Azo-[1.2.4-triazol] (Syst. No. 3999) (Th., Ma.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in konz. Salzsäure entsteht 3-Chlor-1.2.4-triazol (Th., Ma.). 3-Amino-1.2.4-triazol kondensiert sich mit Acetylaceton in siedendem Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin zu 5.7-Dimethyl-1.3.4-triaza-indolizin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4021); reagiert analog mit anderen 1.3-Diketonen (Bülow, Haas, *B.* **42**, 4640). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung ein Benzoylderivat $C_9H_8ON_4$ (Th., Ma.). Gibt beim Kochen mit Acetessigester in Eisessig 7-Oxo-5-methyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin (Syst. No. 4117), beim Kochen mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Eisessig 3-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-1.2.4-triazol

$CH_3\cdot C{=}N{-}C{=}N{>}CH$ / $HC{=}C{-}N{-}N$ / CH_3

$HC{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot N<^{C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 3952) (B., H., *B.* **42**, 4642, 4644). — $C_2H_4N_4$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (C., Darapsky, Müller, *B.* **40**, 833). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — $C_2H_4N_4 + HNO_3$. F: 174° (Zers.) (Th., Ma.). Leicht löslich in Wasser. Löst sich in einem Überschuß von Salpetersäure. — Pikrat $C_2H_4N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 227—228° (Zers.) (Th., Ma.), 231° (Zers.) (C., D., Mü.).

1.2.4-Triazolon-(3)-hydrazon bezw. **3-Hydrazino-1.2.4-triazol, [1.2.4-Triazolyl-(3)]-hydrazin** $C_2H_5N_5$ = $HC{=}N$ / $HN\cdot NH\cdot C:N\cdot NH_2$ bezw. $HC{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitrosimino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3939) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei —3° (Manchot, Noll, *A.* **343**, 18). — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure 3-Azido-1.2.4-triazol. — $C_2H_5N_5$ + HCl. Nadeln. F: 224° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Essigester. — Pikrat $C_2H_5N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165°.

Benzaldehyd-Derivat $C_9H_9N_5$ = $HC{=}N$ / $HN\cdot NH\cdot C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $HC{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Schütteln der vorangehenden Verbindung mit Benzaldehyd in Alkohol + Essigsäure (Manchot, Noll, *A.* **343**, 19). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 225,5—226°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Acetophenon-Derivat $C_{10}H_{11}N_5$ = $HC{=}N$ / $HN\cdot NH\cdot C:N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. $HC{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 3-Hydrazino-1.2.4-triazol und Acetophenon in verd. Alkohol (Manchot, Noll, *A.* **343**, 21). — Tafeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 276°.

Salicylaldehyd-Derivat $C_9H_9ON_5$ = $HC{=}N$ / $HN\cdot NH\cdot C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $HC{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Manchot, Noll, *A.* **343**, 20). — Krystalle. Beginnt bei 257° sich zu zersetzen; F: 259°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Ist namentlich in Lösung sehr zersetzlich.

Bis-[1.2.4-triazolinyliden-(3)]-hydrazin bezw. **N.N′-Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-hydrazin, 3.3′-Hydrazo-[1.2.4-triazol]** $C_4H_6N_8$ = $HC{=}N \quad N{=}CH$ / $HN\cdot NH\cdot C:N\cdot N:C\cdot NH\cdot NH$ bezw. $HC{=}N \quad N{=}CH$ / $HN\cdot N:C\cdot NH\cdot NH\cdot C:N\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 3.3′-Azo-[1.2.4-triazol] mit Zinnchlorür und heißer konzentrierter Salzsäure (Thiele,

MANCHOT, *A.* **303**, 49). — $C_4H_6N_6 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 227—230° nach vorangehender Zersetzung (TH., M.). Wird durch ammoniakalische Silber-Lösung, Eisenchlorid oder Luft zu 3.3'-Azo-[1.2.4-triazol] (Syst. No. 3999) oxydiert (TH., M.; vgl. M., *C.* **1900** I, 132).

1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_8H_7ON_3$ = $\begin{matrix} HC=\!=\!=N \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC=\!=N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 287) mit konz. Ameisensäure (WIDMAN, *B.* **26**, 2613). Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolon-(3) mit Kaliumpermanganat in sehr verd. Kalilauge (W., *B.* **29**, 1953). — Nadeln (aus Wasser) oder Blätter (aus Eisessig oder durch Sublimation). F: 273—274° (W., *B.* **29**, 1953). Unlöslich oder sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Isoamylalkohol, schwer in siedendem Wasser (W., *B.* **26**, 2613). Löst sich in Säuren und in Alkalien (W., *B.* **26**, 2613). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid 1-Phenyl-1.2.4-triazol (W., *B.* **26**, 2615). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° 1-Phenyl-3-chlor-1.2.4-triazol (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 225). — $C_8H_7ON_3 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Salzsäure). — $AgC_8H_6ON_3 + H_2O$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.4-triazol** $C_8H_7ON_3$ = $\begin{matrix} HC\text{———}NH \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von β-Formyl-phenylhydrazin mit Carbamidsäurechlorid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 239). Beim Kochen von 2-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 276) mit krystallisierter Ameisensäure (ROLLA, *G.* **38** I, 343). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) auf den Schmelzpunkt (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 210). — Nadeln, Blätter oder Prismen (aus Wasser). F: 179—181° (RU., L.), 182° (RO.), 182—183° (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 210). Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Wasser, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther; löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen, unlöslich in Säuren (RU., L.; RO.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid 1-Phenyl-1.2.4-triazol (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 212). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd eine Verbindung $C_{16}H_{12}ON_6$ (Nadeln; F: 162°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin) (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 115). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° entstehen ungefähr gleiche Mengen von 1-Phenyl-5-chlor-1.2.4-triazol und der Verbindung $C_{16}H_{12}ON_6$; die gleichen Verbindungen bilden sich neben 1-Phenyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 180° (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 119, 224; A., MANNINO, *G.* **29** II, 45). Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 180—200° erhält man 1-[x-Chlor-phenyl]-5-chlor-1.2.4-triazol, 1-Phenyl-5-chlor-1.2.4-triazol, 1-Phenyl-1.2.4-triazol, 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazol und eine Verbindung $C_{16}H_{11}ON_6Cl$ [Nadeln (aus Wasser); sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln] (A., *R. A. L.* [5] **6**, 117, 220; A., M.). Die Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur führt zu 4-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 210), während beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid 2-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) entsteht (A., *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 437). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat bildet sich 1-Phenyl-3-acetoxy-1.2.4-triazol (RU., L.). — $AgC_8H_6ON_3$. Krystallinischer Niederschlag (RO.).

Bei 256—257° schmelzendes 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-[x-Chlor-phenyl]-5-oxy-1.2.4-triazol** $C_8H_6ON_3Cl$ = $\begin{matrix} HC\text{———}NH \\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid auf 150—180° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 117, 219). Beim Erhitzen der zwischen 130° und 200° sich zersetzenden 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) auf 200° (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 116, 219). — Nadeln. F: 256—257°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen.

Bei 152° schmelzendes 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-[x-Chlor-phenyl]-5-oxy-1.2.4-triazol** $C_8H_6ON_3Cl$ = $\begin{matrix} HC\text{———}NH \\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Schmelzen der 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 150—155° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 220). — Nadeln. F: 152°.

1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid bezw. **1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol** $C_8H_8N_4$ = $\begin{array}{l}HC\!=\!\!=\!\!=N\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!=\!\!=N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Aus salzsaurem Anilinoguanidin (Bd. XV, S. 290) beim Kochen mit Ameisensäure, zweckmäßig bei Gegenwart von Natriumformiat und nachfolgenden Erhitzen mit Kalilauge (CUNEO, *G.* **29** I, 16) oder bei langem Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester und Natriumcarbonat auf 150—160° (C., *G.* **29** I, 105). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-urazol-imid-(3) (S. 193) mit Phosphorpentasulfid auf 225° (C., *G.* **29** I, 31). — Nadeln (aus Wasser). F: 150° (C., G. **29** I, 16). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (C., *G.* **29** I, 16). — $C_8H_8N_4 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (FERRO, *G.* **29** I, 17; *Z. Kr.* **32**, 528; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 630). F: 187° (C., *G.* **29** I, 16). — $C_8H_8N_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 181° (C., *G.* **29** I, 20). Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_8N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Blätter (aus Salzsäure). Geht beim Erhitzen auf 200° sowie beim Kochen mit Wasser in das Salz $2C_8H_8N_4 + PtCl_4$ über (C., *G.* **29** I, 19). — Pikrat $C_8H_8N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220° (C., *G.* **29** I, 20).

Monomethylderivat $C_9H_{10}N_4 = C_8H_7N_4(CH_3)$. *B.* Neben dem Dimethylderivat beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (CUNEO, *G.* **29** I, 25). — Öl. — $C_9H_{10}N_4 + HI + H_2O$. Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). F: 170°. — Pikrat $C_9H_{10}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Prismen. F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser, sehr schwer in Äther.

Dimethylderivat $C_{10}H_{12}N_4 = C_8H_6N_4(CH_3)_2$. *B.* s. o. bei dem Monomethylderivat. — Öl. Löslich in Äther (CUNEO, *G.* **29** I, 27). — Pikrat $C_{10}H_{12}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol.

Monoacetylderivat $C_{10}H_{10}ON_4 = C_8H_7N_4(CO\cdot CH_3)$. *B.* Neben dem Diacetylderivat (s. u.) beim Kochen von 1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid (CUNEO, *G.* **29** I, 24). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{12}H_{12}O_2N_4 = C_8H_6N_4(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei dem Monoacetylderivat. — Nadeln. F: 118° (CUNEO, *G.* **29** I, 24). Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. — Wird durch siedendes Wasser verseift.

Monobromderivat $C_8H_7N_4Br$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol in Chloroform oder Eisessig und nachfolgendem Behandeln mit Wasser (CUNEO, *G.* **29** I, 30). — Orangegelbe Blätter (aus Alkohol). F: 196°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform.

Mononitrosoderivat $C_8H_7ON_5 = C_8H_7N_4(NO)$. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol mit Amylnitrit in Alkohol (CUNEO, *G.* **29** I, 22). — Gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.4-triazol** $C_8H_8N_4$ = $\begin{array}{l}HC\!-\!\!-\!\!-\!\!-NH\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C:NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!-\!\!-\!\!-\!\!-N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Man kocht das Nitrat des N-Amino-N-phenyl-guanidins (Bd. XV, S. 277) mit Natriumformiat und krystallisierter Ameisensäure und verseift das entstandene Formylderivat mit siedender verdünnter Kalilauge (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 524). — Nadeln. F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol in der Kälte. — $2C_8H_8N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 197°. — Pikrat $C_8H_8N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

4-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil bezw. **4-Phenyl-3-anilino-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}N_4$ = $\begin{array}{l}HC\!-\!\!-\!\!-N\cdot C_6H_5\\ N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\!-\!\!-N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 384) durch Erwärmen mit krystallisierter Ameisensäure (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1067) oder aus seinem sauren oxalsauren Salz durch Erhitzen auf 160° (BU., ULMER, *B.* **35**, 1719). Aus dem Kaliumsalz des 4-Phenyl-3-thio-urazol-anils-(5) (S. 212) beim Behandeln mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung in Gegenwart von etwas Natriumcarbonat (BU., U., *B.* **35**, 1714). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Essigester + Äther). F: 214° (BU., U.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Wasser (BU., BAU.).

Acetylderivat $C_{16}H_{14}ON_4 = C_{14}H_{11}N_4(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 4-Phenyl-3-anilino-1.2.4-triazol mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1067). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Wasser.

2-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_9H_9ON_3 = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!N \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Kochen mit Methyljodid (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 437). Beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung über 200° (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 210). — Nadeln. F: 95°. — Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol entstehen Anilin und Methylamin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid erhält man 1-Phenyl-1.2.4-triazol (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 212). — $AgC_9H_8ON_3 + C_9H_9ON_3$. Nadeln.

4-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_9H_9ON_3 = \begin{array}{c} HC\text{———}N\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) bei gewöhnlicher Temperatur (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 210). — Öl. — Geht beim Erhitzen über 200° in 2-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) über. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) zurück.

2-Äthyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!N \\ C_2H_5\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 140—170° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 443). Beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung auf 220—260° (A.). — Tafeln (aus Essigester). F: 95°. Löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther.

4-Äthyl-1-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{c} HC\text{———}N\cdot C_2H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Behandeln mit Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 442). — Öl. — Geht beim Erhitzen auf 220—260° in die vorangehende Verbindung über. Wird durch siedende Salzsäure leicht verseift.

1-o-Tolyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid bezw. 1-o-Tolyl-3-amino-1.2.4-triazol $C_9H_{10}N_4 = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot C{:}NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem o-Toluidino-guanidin (Bd. XV, S. 501) mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (CUNEO, *G.* **29** I, 93). — Nadeln (aus Äther). F: 122°. — Pikrat $C_9H_{10}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-p-Tolyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid bezw. 1-p-Tolyl-3-amino-1.2.4-triazol $C_9H_{10}N_4 = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot C{:}NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CUNEO, *G.* **29** I, 90). — Nadeln (aus Wasser). F: 185° (C.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform (C.). — $C_9H_{10}N_4 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FERRO, *G.* **29** I, 91; *Z. Kr.* **32**, 530; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 632). F: 234° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform (C.). — $2C_9H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther (C.). Spaltet bei 200° allmählich 2 Mol Chlorwasserstoff ab (C.).

4-p-Tolyl-1.2.4-triazolon-(5)-p-tolylimid bezw. 4-p-Tolyl-3-p-toluidino-1.2.4-triazol $C_{16}H_{16}N_4 = \begin{array}{c} HC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} HC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin (Bd. XII, S. 946) mit Ameisensäure (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1073). — Blättchen. F: 224°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther.

1-Phenyl-2-benzyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Benzol im Rohr (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 448). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-benzyl-1.2.4-triazolon-(5) auf 200—265° (A.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-4-benzyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{array}{c} HC\text{———}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Benzylchlorid und

Benzol im Rohr auf 140—150° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 447). — Öl. — Gibt beim Erhitzen auf 200—265° 1-Phenyl-2-benzyl-1.2.4-triazolon-(5). Ist leicht verseifbar.

1-Phenyl-2 (oder 4)-acetyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_9O_2N_3$ = $\begin{matrix} HC\!=\!\!=\!\!=\!N \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!\!-\!N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Natriumsalz oder Silbersalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Behandeln mit Acetylchlorid (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 452). — Blättchen (aus Essigester). F: 115°. Löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-2 (oder 4)-benzoyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} HC\!=\!\!=\!\!=\!N \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!\!-\!N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Benzol auf 100—150° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 454). — Prismen (aus Essigester). F: 183°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Petroläther in der Wärme.

4-Amino-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **4-Amino-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_2H_4ON_4$ = $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N\cdot NH_2 \\ N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 423. — *B.* Beim Erhitzen von Carbohydrazid (Bd. III, S. 121) mit 1 Mol Orthoameisensäure-äthylester im Rohr auf 100° (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 2685; *J. pr.* [2] **52**, 475). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181° (C., H.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 475). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung bei längerem Kochen (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 476). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 3-Oxy-1.2.4-triazol (BUSCH, *C.* **1901** I, 937). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Carbohydrazid und Ameisensäure (C., H.). — $AgC_2H_3ON_4$. Lichtbeständiges Pulver. Leicht löslich in Säuren und in Ammoniak (C., H., *J. pr.* [2] **52**, 476).

4-Benzalamino-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **4-Benzalamino-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_9H_8ON_4$ = $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Benzaldehyd in wäßr. Lösung (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 429). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 178°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

5-Nitro-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **5-Nitro-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_2H_2O_3N_4$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C\!=\!\!=\!N \\ HN\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} O_2N\cdot C\!=\!\!=\!N \\ HN\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3-Oxy-1.2.4-triazol (S. 137) mit rauchender Salpetersäure (MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 24). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 254°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — $AgC_2HO_3N_4$. Hellgelbe, lichtbeständige Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Übergießen mit Alkalien rot.

1.2.4-Triazolthion-(3) bezw. **3-Mercapto-1.2.4-triazol** $C_2H_3N_3S$ = $\begin{matrix} HC\!=\!\!=\!N \\ HN\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!=\!\!=\!N \\ HN\cdot N:C\cdot SH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Formyl-thiosemicarbazid auf 190° (FREUND, *B.* **29**, 2484). Entsteht auch bei vorsichtigem Erhitzen von Thiosemicarbazid mit Ameisensäure auf 190° (FR.). — Nadeln (aus Wasser). F: 215° bis 216°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-disulfid, bei längerem Erwärmen 1.2.4-Triazol. Wird durch heiße verdünnte Salzsäure nicht verändert. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird Schwefeldioxyd entwickelt.

4-Methyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **4-Methyl-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_3H_5N_3S$ = $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\!-\!\!-\!N\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot SH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 72) über den Schmelzpunkt (FREUND, *B.* **29**, 2489). — Krystalle (aus Wasser). F: 168°. Löslich in Salzsäure und in Alkalien. — Liefert bei mehrmaligem

Eindampfen mit Wasserstoffperoxyd 4-Methyl-1.2.4-triazol. — Das Natriumsalz zersetzt sich gegen 200°.

4-Äthyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **4-Äthyl-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_4H_7N_3S$ =
HC——$N\cdot C_2H_5$ / $N\cdot NH\cdot CS$ bezw. HC——$N\cdot C_2H_5$ / $N\cdot N:C\cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Äthyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 119) auf ca. 185° (Freund, *B.* **29**, 2487). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Soda-Lösung und in konz. Salzsäure. — Gibt bei mehrmaligem Eindampfen mit Wasserstoffperoxyd 4-Äthyl-1.2.4-triazol. — $NaC_4H_6N_3S$. Krystalle. Zersetzt sich bei 145°. — $AgC_4H_6N_3S$. Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°.

4-Allyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **4-Allyl-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_5H_7N_3S$ =
HC——$N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ / $N\cdot NH\cdot CS$ bezw. HC——$N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ / $N\cdot N:C\cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Allyl-1-formyl-thiosemicarbazid (Bd. IV, S. 214) über den Schmelzpunkt (Freund, *B.* **29**, 2490). — Krystalle (aus Wasser). F: 111°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin.

1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) bezw. **1-Phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_8H_7N_3S$ =
HC═══N / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ bezw. HC═══N / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 294) mit krystallisierter Ameisensäure (Pellizzari, Ferro, *G.* **28** II, 552). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phosphorpentasulfid auf 1-Phenyl-urazol (P., F., *G.* **28** II, 550). — Nadeln (aus Benzol). F: 189°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Löslich in siedender konzentrierter Salzsäure und in Ammoniak. — Wird durch Kochen in alkoh. Lösung oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Bis-[1-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-sulfid verwandelt. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 200° entsteht 1-Phenyl-1.2.4-triazol. — $AgC_8H_6N_3S$. Niederschlag. — $Ba(C_8H_6N_3S)_2$. Nadeln.

1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **1-Phenyl-5-mercapto-1.2.4-triazol** $C_8H_7N_3S$ =
HC————NH / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS$ bezw. HC————N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 278) mit krystallisierter Ameisensäure (Rolla, *G.* **38** I, 348). In geringer Menge neben 1-Phenyl-dithiourazol beim Erwärmen der Verbindung $C_{24}H_{17}N_9S_6$(?) oder der Verbindung $C_{24}H_{15}N_9S_6$ (S. 219) mit Kalilauge (Fromm, Baumhauer, *A.* **361**, 342; vgl. F., *A.* **394** [1912], 281). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 178° (R.; F., B.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser (R.). Löslich in Alkalien (R.; F., B.). — Liefert beim Behandeln mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Phenyl-5-benzylmercapto-1.2.4-triazol (S. 104) (F., B.).

1-p-Tolyl-1.2.4-triazolthion-(3) bezw. **1-p-Tolyl-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3S$ =
HC═══N / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CS$ bezw. HC═══N / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von 1-p-Tolyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 520) mit krystallisierter Ameisensäure (Pellizzari, Ferro, *G.* **28** II, 560). Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-urazol mit Phosphorpentasulfid auf 200—210° (P., F., *G.* **28** II, 557). — Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Sublimiert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Benzin und warmem Alkohol, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien.

4-Amino-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **4-Amino-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_2H_4N_4S$ =
HC——$N\cdot NH_2$ / $N\cdot NH\cdot CS$ bezw. HC——$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbohydrazid und Orthoameisensäureester im Rohr auf 100° (Stollé, Bowles, *B.* **41**, 1101). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, leicht in Wasser mit saurer Reaktion.

2. Oxo-Verbindungen $C_3H_5ON_3$.

1. ***5-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin*** $C_3H_5ON_3 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CO\cdot CH_2}>NH$.

1-Phenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.6-dihydro-1.2.4-triazin** $C_9H_9ON_3 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{C(OH)\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäureäthylester und

Formamid im Rohr auf 130° (HARRIES, *B.* 28, 1229). — Gelblichgrün glänzende Blätter (aus Isoamylalkohol). Zersetzt sich bei 203—204°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Säuren. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Kalilauge.

4 - Methyl - 1 - phenyl - 5 - oxo - 1.4.5.6 - tetrahydro - 1.2.4 - triazin $C_{10}H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot N < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CO \cdot CH_2} > N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäureäthylester und N-Methyl-formamid im Rohr auf 135° (HARRIES, *B.* 28, 1229). Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (H.). — Blätter (aus Isoamylalkohol). F: 179—180°. Unlöslich in Alkalien.

1.4-Diphenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CO \cdot CH_2} > N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäureäthylester mit Formanilid und wenig Alkohol im Rohr auf 150—160° (HARRIES, *B.* 28. 1230). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 204—205°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Unlöslich in Kalilauge.

2. ***6 - Oxo - 1.4.5.6 - tetrahydro - 1.2.4 - triazin*** $C_3H_5ON_3 = HN < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CH_2 \cdot CO} > NH$.

1.4-Diphenyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CH_2 \cdot CO} > N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Anilinoessigsäure-[α-phenyl-hydrazid] (Bd. XV, S. 406) mit krystallisierter Ameisensäure (WIDMAN, *B.* 26, 2616; *Öf. Sv.* 1895, 25). — Blätter (aus Alkohol). F: 173—174°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in Alkalien, löslich in konz. Salzsäure. — $2C_{15}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

3. ***5(bezw. 4)-Oxo-4(bezw. 5)-methyl-1.2.3-triazolin, 4(bezw. 5)-Methyl-1.2.3-triazolon-(5 bezw. 4)*** $C_3H_5ON_3 = \begin{matrix} OC & - & CH \cdot CH_3 \\ HN \cdot N : N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC & - & C \cdot CH_3 \\ HN \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC & - & CH \cdot CH_3 \\ N : N \cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazol** $C_9H_9ON_3 = \begin{matrix} OC & - & CH \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N : N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO \cdot C & = & C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N : N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Propionsäureäthylester oder in besserer Ausbeute aus Methylmalonsäurediäthylester oder α-Methyl-acetessigester bei der Kondensation mit Azidobenzol in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, LETSCHE, *B.* 35, 4054, 4056, 4057; *A.* 335, 93). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 133—134° (D., L., *B.* 35, 4055). Explodiert bei höherer Temperatur (D., L., *B.* 35, 4055). Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Alkalilaugen und Soda-Lösung in der Kälte, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, unlöslich in kalten verdünnten Mineralsäuren (D., L., *B.* 35, 4055). — Liefert beim Kochen mit Benzol, Toluol oder Xylol oder beim Erhitzen mit Äther, Chloroform oder Ligroin eine Verbindung $C_9H_8ON_2$ (s. u.) (D., L., *A.* 335, 100). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Brenztraubensäureanilid (D., L., *B.* 35, 4056). Bleibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 310° unverändert (D., L., *A.* 335, 94). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methanol entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{23}O_2N_6I$ (S. 145) (D., L., *A.* 335, 96). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin 1-Phenyl-5-benzoyloxy-4-methyl-1.2.3-triazol (D., L., *A.* 335, 94). Beim Behandeln mit 1 Mol Phenylhydrazin in alkoh. Lösung unter Zutritt von Luft erhält man das Phenylhydrazon des Brenztraubensäureanilids (D., L., *A.* 335, 97). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung (D., L., *B.* 35, 4055). — $NaC_9H_8ON_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (D., L., *B.* 35, 4055). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in konz. Kalilauge (D., L., *B.* 35, 4055). — $C_9H_9ON_3 + HCl$. Tafeln (aus alkoh. Salzsäure), Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther). Schmilzt im Krystallwasser bei 138° bis 139° (D., L., *B.* 35, 4055).

Verbindung $C_9H_8ON_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Benzol, Toluol oder Xylol sowie beim Erhitzen mit Äther, Chloroform oder Ligroin (DIMROTH, LETSCHE, *A.* 335, 100). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 163—164°. Leicht löslich

in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Wird durch siedende Säuren und Alkalien nicht verändert.

Verbindung $C_{20}H_{23}O_2N_4I$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazols beim Kochen mit Methyljodid in Methanol (D., L., *A.* **335**, 96). — Krystalle (aus schwefeldioxydhaltigem Wasser). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkalien oder Silberoxyd das Ausgangsmaterial zurück. Gibt bei weiterer Einw. von Methyljodid eine in braunen Nadeln krystallisierende Verbindung (Perjodid?) vom Schmelzpunkt 96°. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braunrote Färbung.

2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **2-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-oxy-C-methyl-osotriazol** $C_9H_9ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}C\cdot CH_3\\HN\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 2-Phenyl-5-amino-4-methyl-1.2.3-triazol (JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1286). — F: 140—142°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Ligroin.

2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid bezw. **2-Phenyl-5-amino-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-amino-C-methyl-osotriazol** $C_9H_{10}N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{———}C\cdot CH_3\\HN\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus dem hochschmelzenden Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-[ω-phenyl-amidrazons] (Bd. XV, S. 342) beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder mit Eisessig auf 180° (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2785) sowie aus der entsprechenden niedrigschmelzenden Form beim Erhitzen mit Eisessig auf 250° (JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1285). Bei der Reduktion von 5-Benzolazo-2-phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3999) mit Zinnchlorür und Salzsäure (J., *B.* **28**, 1286). — Nadeln (aus Petroläther). F: 83,5° (J.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin (J.), sehr schwer in Wasser (B., DE G.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (B., DE G.). Gibt mit verd. Mineralsäuren krystallisierte Salze (J.). — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Verkochen 2-Phenyl-5-oxy-4-methyl-1.2.3-triazol (J.).

2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-[anilinoformyl-imid] bezw. **2-Phenyl-5-[ω-phenyl-ureido]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-N′-[2-phenyl-5-methyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-harnstoff** $C_{16}H_{15}ON_5$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C\text{———}C\cdot CH_3\\HN\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 2-Phenyl-5-amino-4-methyl-1.2.3-triazol (s. o.) und Phenylisocyanat (JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1287). — Nadeln. F: 240°. Schwer löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin, leicht in warmem Alkohol.

2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-[anilinothioformyl-imid] bezw. **2-Phenyl-5-[ω-phenyl-thioureido]-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-N′-[2-phenyl-5-methyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-thioharnstoff** $C_{16}H_{15}N_5S$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C\text{———}C\cdot CH_3\\HN\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C\text{———}C\cdot CH_3\\N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Zersetzt sich gegen 220°.

4. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** $C_3H_5ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{—}NH\\HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{—}N\\HN\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$.

3-Methyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_3H_6N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{—}NH\\HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C=N\\HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von Acetylaminoguanidin-nitrat mit Soda-Lösung (THIELE, HEIDENREICH, *B.* **26**, 2599). — Nadeln (aus Essigester). F: 148° (TH., H.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln (TH., H.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 3.3′-Dimethyl-[5.5′-azo-(1.2.4-triazol)] (Syst. No. 3999) (TH., H.). Wird beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° bis 190° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Hydrazin und Essigsäure gespalten (THIELE, MANCHOT,

A. **303**, 39). Ist beständig gegen siedende Natronlauge oder Kalilauge (TH., M.). Liefert eine leicht zersetzliche Diazoniumverbindung (TH., M.). — $C_3H_6N_4 + HNO_3$. Niederschlag. F: 171° (TH., H.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_3H_5N_4$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ammoniak, leicht in Salpetersäure (TH., H.). — Pikrat $C_3H_6N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 225° (Zers.) (TH., H.).

Acetylverbindung $C_5H_8ON_4 = C_3H_5N_4(CO\cdot CH_3)$. *B*. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (THIELE, MANCHOT, *A*. **303**, 40). — Krystalle (aus Wasser). Ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

Benzoylverbindung $C_{10}H_{10}ON_4 = C_3H_5N_4(CO\cdot C_6H_5)$. *B*. Beim Behandeln von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung (THIELE, MANCHOT, *A*. **303**, 39). — Krystalle (aus Alkohol). F: 285—290° (Zers.). Löslich in Ammoniak.

3-Methyl-1.2.4-triazolon-(5)-benzalhydrazon bezw. **5-Benzalhydrazino-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}N_5 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C\text{——}NH \\ \qquad\quad HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C\text{══}N \\ \qquad\qquad HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Man diazotiert 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol in salzsaurer Lösung, behandelt die Diazo-Lösung unter starker Kühlung mit einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure, fällt das Zinn durch Zusatz von festem Natriumcarbonat und fügt Benzaldehyd zu dem schwach angesäuerten Filtrat (THIELE, MANCHOT, *A*. **303**, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 263°. Schwer löslich. — Spaltet beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Benzaldehyd ab. — $C_{10}H_{11}N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 256°. Schwer löslich in Wasser.

Bis-[3-methyl-1.2.4-triazolinyliden-(5)]-hydrazin bezw. **N.N′-Bis-[3-methyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-hydrazin, 3.3′-Dimethyl-[5.5′-hydrazo-(1.2.4-triazol)]** $C_6H_{10}N_8 = \begin{array}{l} HN\text{——}C:N\cdot N:C\text{——}NH \\ CH_3\cdot C:N\cdot NH \quad HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} N\text{══}C\cdot NH\cdot NH\cdot C\text{══}N \\ CH_3\cdot C:N\cdot NH \qquad HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Bei der Reduktion von 3.3′-Dimethyl-[5.5′-azo-(1.2.4-triazol)] (Syst. No. 3999) mit Zinnchlorür und Salzsäure (THIELE, HEIDENREICH, *B*. **26**, 2601). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder alkal. Silber-Lösung (TH., H.) oder mit Luft in Gegenwart von Alkali (MANCHOT, *C*. **1900** I, 133) das Ausgangsmaterial zurück. — $C_6H_{10}N_8 + 2HCl$. Säulen. Schmilzt gegen 250° (Zers.) (TH., H.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure (TH., H.).

1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9ON_3 = \begin{array}{l} \quad OC\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} \quad HO\cdot C\text{══}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B*. Beim Erwärmen von Acetylurethan mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **5** II, 116; *G*. **19**, 449). Aus 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid (S. 148) beim Erhitzen mit Alkalien oder verd. Säuren oder bei längerem Kochen mit Wasser (RUPE, LABHARDT, *B*. **33**, 238). — Tafeln (aus Essigester) oder Blättchen. F: 163—164° (R., L.), 166—167° (A., *R. A. L.* [4] **5** II, 116; *G*. **19**, 449). Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Essigester (A., *R. A. L.* [4] **5** II, 116; *G*. **19**, 449) sowie in heißem Alkohol, Chloroform und Aceton; leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen (R., L.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 209; R., L.). Wird beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid zu 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol reduziert (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 212; vgl. a. A., MANNINO, *G*. **29** II, 43, 44). Wird beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in eine Verbindung $C_{18}H_{16}ON_6$ [Prismen; F: 140°] übergeführt (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 115). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150—170° zwei isomere 1-[x-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolone-(5) (S. 147) (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 217). Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° erhält man neben anderen Produkten 1-[4(?)-Chlor-phenyl]-5-chlor-3-methyl-1.2.4-triazol, 1-[4(?)-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazol und 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-1.2.4-triazol (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 222, 223); letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° (A., *R. A. L.* [5] **6** I, 224). Beim Erwärmen mit Salpetersäure bildet sich 1-[4(?)-Nitro-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) (A., *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 424; vgl. A., *R. A. L.* [4] **6** II, 209). Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur führt zu 1-Phenyl-3.4-dimethyl-1.2.4-triazolon-(5), während beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid 1-Phenyl-2.3-dimethyl-1.2.4-triazolon-(5) entsteht (A., *Ricerche eseguite*, S. 432, 434; vgl. *R. A. L.* [4] **6** II, 210; *G*. **19**, 452). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (A., *R. A. L.* [4] **5** II, 116; *G*. **19**, 449). — $NaC_9H_8ON_3 + C_9H_9ON_3$. Hygroskopische Nadeln. Wird durch

Wasser zerlegt (A., *Ricerche eseguite*). — $NaC_9H_8ON_3$ (bei 130°). Hygroskopische Prismen (aus Alkohol) (A., *Ricerche eseguite*). — $AgC_9H_8ON_3 + C_9H_9ON_3$. Blättchen (A., *R. A. L.* [4] **5** II, 118; *G.* **19**, 451). — $AgC_9H_8ON_3$. Krystalle. Schmilzt gegen 200° (Zers.) (A., *R. A. L.* [4] **5** II, 118; *G.* **19**, 451). — $2C_9H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe Prismen. Geht bei 160° in das Salz $2C_9H_9ON_3 + PtCl_4$ über (A., *R. A. L.* [4] **7** II, 159).

Bei 247° schmelzendes 1-[x-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-[x-Chlor-phenyl]-5-oxy-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_8ON_3Cl = \begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Phosphorpentachlorid auf 150—170°, neben geringeren Mengen eines bei 163° schmelzenden Isomeren (s. u.) (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln.

Bei 163° schmelzendes 1-[x-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-[x-Chlor-phenyl]-5-oxy-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_8ON_3Cl = \begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 219).

1-[4(?)-Nitro-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-[4(?)-Nitro-phenyl]-5-oxy-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_8O_3N_4 = \begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}N\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Salpetersäure (A., *Ricerche eseguite nell' Istitutio chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 424; *R. A. L.* [4] **6** II, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 298° bis 299°. Sublimierbar.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid bezw. **1-Phenyl-3-amino-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_{10}N_4 = \begin{array}{l}HN:C\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von Anilinoguanidin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (CUNEO, *G.* **29** I, 94). — Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (FERRO, *G.* **29** I, 95; *Z. Kr.* **32**, 529; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 631). — F: 186° (C.), 188° (F., *Z. Kr.* **32**, 529). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther (C.). — $C_9H_{10}N_4 + HCl + H_2O$. Würfel (aus konz. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser (C.). — $2C_9H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Salzsäure). Monoklin prismatisch (F.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 631). F: 245° (C.). Zersetzt sich von 200° an.

4-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil bezw. **4-Phenyl-5-anilino-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{14}N_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid auf N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 384) (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1068). — Nädelchen oder Blättchen (aus Benzol). F: 227—228°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Äther und Wasser. — $C_{15}H_{14}N_4 + HCl$. Nädelchen (aus alkoh. Salzsäure + Äther).

1-Phenyl-2.3-dimethyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{l}OC\text{————}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Kochen mit Methyljodid (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 434; vgl. A., *G.* **19**, 452). Aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-1.2.4-triazolon-(5) beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid auf 55° (A., *Ricerche eseguite*, S. 433) sowie beim Erhitzen für sich über 200° (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 210). — Prismen (aus Essigester). F: 83°. Sehr schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 212). — $2C_{10}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

1-Phenyl-3.4-dimethyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3 = \begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Behandeln mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 210). — Öl. — Geht beim Erhitzen für sich über 200° (A., *R. A. L.* [4] **6** II, 210) sowie beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid

auf 55° (A., *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 434) in die vorangehende Verbindung über.

2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\overset{OC\text{———}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 100° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 441). Beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung auf 300° (A.). — Prismen (aus Petroläther). F: 58—59°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser und Petroläther.

4-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\overset{OC\text{——}N\cdot C_2H_5}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 440). — Öl. — Geht beim Erhitzen auf 300° in 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) über.

4-o-Tolyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5)-o-tolylimid bezw. **4-o-Tolyl-5-o-toluidino-3-methyl-1.2.4-triazol** $C_{17}H_{18}N_4$ = $\overset{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{HN\cdot N:C\cdot CH_3}$ bezw. $\overset{CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{N\cdot N:C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Behandeln von N''-Amino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin (Bd. XII, S. 805) mit Acetanhydrid (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1071). — Prismen (aus Benzol). F: 172—175°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{16}H_{15}ON_3$ = $\overset{OC\text{————}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Benzol im Rohr auf 160—170° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 446). Beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung auf 300° (A.). — Blättchen (aus Wasser) oder Tafeln (aus Petroläther). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-4-benzyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{16}H_{15}ON_3$ = $\overset{OC\text{——}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) bei Einw. von Benzylchlorid in Benzol im Rohr bei 160—170° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 444). — Öl. — Wandelt sich beim Erhitzen auf 300° in die vorangehende Verbindung um. Ist leicht verseifbar.

1-Phenyl-2(oder 4)-acetyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\overset{OC\text{————}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3}$ oder $\overset{OC\text{——}N\cdot CO\cdot CH_3}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3}$. *B.* Bei Einw. von Acetylchlorid auf 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) bei 120—150° oder auf dessen Natriumsalz oder Silbersalz in Benzol (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 449, 451). — Prismen (aus Benzol). F: 96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Phenyl-2(oder 4)-benzoyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $\overset{OC\text{————}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3}$ oder $\overset{OC\text{——}N\cdot CO\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3}$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolons-(5) in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur oder auf das Natriumsalz in Benzol im Rohr bei 100° (ANDREOCCI, *Ricerche eseguite nell' Istituto chim. della R. Univ. di Roma* **1890—91**, S. 453). — Nadeln (aus Benzol). F: 129°.

1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $\overset{OC\text{——}N\cdot CO\cdot NH_2}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von β-Acetyl-phenylhydrazin mit Carbamidsäurechlorid in Benzol (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 236). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 154—155°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton und heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Geht beim Erwärmen mit Alkalien und verd. Säuren sowie bei längerem Kochen mit Wasser in 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) über.

5 - Methyl - 1.2.4 - triazolon - (3) - [α - propionsäure] - (1) bezw. **α-[3-Oxy-5-methyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure** $C_6H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{———}N\\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Kochen von α-[Acetyl-semicarbazino]-propionsäureäthylester oder -nitril (Bd. IV, S. 558) mit 10%iger Kalilauge (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1533). — Bräunt sich bei 260°, wird bei 275° schwarz und zersetzt sich bei 292° völlig. Unlöslich in Alkohol, löslich in 450 Tln. kaltem Wasser.

Methylester $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot C_2HON_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Schmilzt, aus Essigester durch Ligroin gefällt, bei 154—155°; beim Umkrystallisieren aus Essigester sowie beim Schmelzen erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf 150—151°, während die Eisenchloridreaktion intensiver wird (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1533).

Äthylester $C_8H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C_2HON_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der entsprechenden Säure mit alkoh. Salzsäure (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1533). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol oder Essigester). F: 132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Amid $C_6H_{10}O_2N_4 = CH_3\cdot C_2HON_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Äthylesters (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1534). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 252° (Zers.).

3 - Methyl - 1.2.4 - triazolthion - (5) bezw. **5 - Mercapto - 3 - methyl - 1.2.4 - triazol** $C_3H_5N_3S$ = $\begin{array}{l}SC\text{——}NH\\ HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HS\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N:C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Acetyl-thiosemicarbazid auf 185° (Freund, Meinecke, *B.* **29**, 2486). — Nadeln (aus Wasser). F: 260—261°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazolthion-(3) bezw. **1-Phenyl-3-mercapto-5-methyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3S$ = $\begin{array}{l}SC\text{———}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HS\cdot C\text{———}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von [Acetyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäureäthylester mit Phenylhydrazin in Alkohol (Wheeler, Beardsley, *Am.* **27**, 267). — Prismen (aus Alkohol). F: 163—164°. Schwer löslich in Alkohol.

3. Oxo-Verbindungen $C_4H_7ON_3$.

1. ***3 - Oxo - 6 - methyl - 2.3.4.5 - tetrahydro - 1.2.4 - triazin*** $C_4H_7ON_3$ = $HN<\begin{array}{l}CO\text{——}NH\\ CH_2\cdot C(CH_3)\end{array}>N$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Chloracetons beim Kochen mit Wasser (Michael, *J. pr.* [2] **60**, 456). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 200—202° (Zers.).

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-äthyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Äthyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** $C_4H_7ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ HN\cdot N:C\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{——}N\\ HN\cdot NH\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$.

1-Phenyl-3-äthyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-äthyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-äthyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid (S. 150) mit verd. Alkalilaugen (Rupe, Labhardt, *B.* **33**, 241). — Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen.

1-Phenyl-5-äthyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-äthyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{———}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Auflösen von 1-Phenyl-1-propionyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 306) in warmer 10%iger Kalilauge (Widman, *B.* **29**, 1948). — Prismen (aus Alkohol). F: 191—192°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und in verd. Salzsäure.

4 - Methyl - 1 - phenyl - 3 - äthyl - 1.2.4 - triazolon - (5) $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-äthyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Methyl-

jodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (RUPE, LABHARDT, *B.* 33, 242). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalilaugen. — Ist beständig gegen siedende Kalilauge und gegen siedende verdünnte oder konzentrierte Salzsäure.

1-Phenyl-3-äthyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von *β*-Propionyl-phenylhydrazin mit überschüssigem Carbamidsäurechlorid in Benzol (RUPE, LABHARDT, *B.* 33, 240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in kalten Alkalilaugen und in heißen Alkalicarbonat-Lösungen. — Geht beim Kochen mit Alkohol oder verd. Alkalien in 1-Phenyl-5-oxy-3-äthyl-1.2.4-triazol (S. 149) über.

5-Äthyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) bezw. **α-[3-Oxy-5-äthyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure** $C_7H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}N\\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von α-[Propionyl-semicarbazino]-propionsäureäthylester mit Barytwasser (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1534). — Nadeln. Schwärzt sich bei 240°; zersetzt sich bei 258°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

4. Oxo-Verbindungen $C_5H_9ON_3$.

1. *5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-propyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Propyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)* $C_5H_9ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ HN\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{——}N\\ HN\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$.

1-Phenyl-3-propyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-propyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-3-propyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid (s. u.) mit verd. Alkohol oder Natronlauge (RUPE, METZ, *B.* 36, 1099). — Nadeln (aus Essigester). F: 146°. Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol, Aceton, Essigester und Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalilaugen, leicht in Ammoniak, schwer in siedender Soda-Lösung. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid hellorange.

1-Phenyl-5-propyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-propyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-1-butyryl-semicarbazid (Bd. XV, S. 306) mit verd. Kalilauge (WIDMAN, *B.* 29, 1950). — Tafeln (aus Alkohol). F: 160° (W.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure, verd. Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 150—200° 1-Phenyl-3-chlor-5-propyl-1.2.4-triazol (CLEVE, *B.* 29, 2676).

1-Phenyl-3-propyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von N′-Butyryl-N-phenyl-hydrazin (Bd. XV, S. 246) mit etwas mehr als 2 Mol Carbamidsäurechlorid in Benzol (RUPE, METZ, *B.* 36, 1098). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Essigester. — Geht beim Kochen mit verd. Alkohol oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in 1-Phenyl-3-propyl-1.2.4-triazolon-(5) über.

5-Propyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) bezw. **α-[3-Oxy-5-propyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure** $C_8H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}N\\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von α-[Butyryl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 558) mit Barytwasser (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1535). — Nadeln. Bräunt sich bei 240°, zersetzt sich bei 249°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

1-Phenyl-3-[α.β-dibrom-propyl]-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-[α.β-dibrom-propyl]-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{11}ON_3Br_2$ = $\begin{array}{l}OC—NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C{=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-3-propenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Brom in Chloroform (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1101). — Gelbliche Prismen (aus Essigester). F: 128°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Natronlauge.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-isopropyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Isopropyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** $C_5H_9ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—NH\\ HN\cdot N{:}C\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$

1-Phenyl-5-isopropyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-isopropyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Beim Auflösen von 1-Phenyl-1-isobutyryl-semicarbazid (Bd. XV, S. 306) in warmer 10%iger Kalilauge (WIDMAN, *B.* **29**, 1949). — Nadeln (aus Alkohol), lange Prismen (aus Ammoniak). F: 242° (W.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (W.). Sehr leicht löslich in Ammoniak (W.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 150—200° 1-Phenyl-3-chlor-5-isopropyl-1.2.4-triazol (CLEVE, *B.* **29**, 2675). — $AgC_{11}H_{12}ON_3$ + ca. $4{,}5H_2O$. Krystalle (W.). — $C_{11}H_{13}ON_3$ + HCl. Prismen. Gibt bei 100° allen Chlorwasserstoff ab (W.).

5-Isopropyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) bezw. **α-[3-Oxy-5-isopropyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure** $C_8H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Beim Kochen von α-[Isobutyryl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 558) mit Barytwasser (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1535). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 240° (Zers.).

5. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-isobutyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Isobutyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3) $C_6H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—NH\\ HN\cdot N{:}C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$

1-Phenyl-5-isobutyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-isobutyl-1.2.4-triazol** $C_{12}H_{15}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Beim Auflösen von 1-Phenyl-1-isovaleryl-semicarbazid (Bd. XV, S. 306) in warmer 10%iger Kalilauge (WIDMAN, *B.* **29**, 1950). — Prismen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: ca. 164—165°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

5-Isobutyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) bezw. **α-[3-Oxy-5-isobutyl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure** $C_9H_{15}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC—N\\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C—N\\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Beim Kochen von α-[Isovaleryl-semicarbazino]-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 558) mit Barytwasser (BAILEY, ACREE, *B.* **33**, 1536). — Nadeln (aus Essigester). F: ca. 211° (Zers.). Äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON_3$.

1. 3-Oxo-1.2.4-triazolenin $C_2HON_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}N \\ N:N\cdot CO \end{matrix}$.

[1.2.4-Triazolinyliden-(3)]-[1.2.4-triazoleninyliden-(3)]-hydrazin $C_4H_4N_8 = \begin{matrix} HC{=\!=}N \quad N{=\!=}CH \\ N:N\cdot C:N\cdot N:C\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3.3'-Azo-[1.2.4-triazol] $\begin{matrix} HC{=\!=}N \quad N{=\!=}CH \\ HN\cdot N:C\cdot N:N\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$, S. 340.

2. Oxo-Verbindungen $C_3H_3ON_3$.

1. ***2-Oxo-dihydro-1.3.5-triazin*** $C_3H_3ON_3 = HC<\begin{matrix} N\cdot CO \\ N:CH \end{matrix}>NH$.

2-Imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Amino-1.3.5-triazin** $C_3H_4N_4 = HC<\begin{matrix} N\cdot C(:NH) \\ N{=\!=}CH \end{matrix}>NH$ bezw. $HC<\begin{matrix} N\cdot C(NH_2) \\ N{=\!=}CH \end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Schütteln von 4.6-Dichlor-2-amino-1.3.5-triazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (DIELS, *B.* **32**, 696). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich beim Erhitzen auf 215°. F: 228° (korr.; Zers.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln.

4.6-Dichlor-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dichlor-2-amino-1.3.5-triazin** $C_3H_2N_4Cl_2 = ClC<\begin{matrix} N\cdot C(:NH) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>NH$ bezw. $ClC<\begin{matrix} N\cdot C(NH_2) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Cyanurchlorid-Lösung bei 0° (DIELS, *B.* **32**, 695). — Nadeln (aus Äther). Der Staub reizt heftig zum Niesen. Bräunt sich beim Erhitzen auf 250°, ist aber bei 400° noch nicht geschmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, löslich in ca. 24 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid in geringer Menge 2-Amino-1.3.5-triazin (s. o.). Liefert bei längerem Erhitzen mit Wasser sowie beim Auflösen in heißen Säuren oder Alkalien Melanurensäure (S. 243), bei Behandlung mit Alkalisulfiden Dithiomelanurensäure (S. 258). Gibt beim Schütteln mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung 6-Chlor-2-amino-4-methylamino-1.3.5-triazin (S. 226).

4.6-Dichlor-2-methylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dichlor-2-methylamino-1.3.5-triazin** $C_4H_4N_4Cl_2 = ClC<\begin{matrix} N\cdot C(:N\cdot CH_3) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>NH$ bezw. $ClC<\begin{matrix} N\cdot C(NH\cdot CH_3) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Cyanurchlorid beim Behandeln mit Methylamin in absol. Äther bei —20° (DIELS, *B.* **32**, 700). — Nadeln (aus Wasser). F: 163° (korr.). Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Schütteln mit wäßr. Äthylamin-Lösung 6-Chlor-2-methylamino-4-äthylamino-1.3.5-triazin (S. 226).

4.6-Dichlor-2-äthylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dichlor-2-äthylamino-1.3.5-triazin** $C_5H_6N_4Cl_2 = ClC<\begin{matrix} N\cdot C(:N\cdot C_2H_5) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>NH$ bezw. $ClC<\begin{matrix} N\cdot C(NH\cdot C_2H_5) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Cyanurchlorid beim Behandeln mit Äthylamin in absol. Äther bei —20° (DIELS, *B.* **32**, 699). — Nadeln (aus Wasser). F: 107,5° (korr.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 60—70° 6-Chlor-2-amino-4-äthylamino-1.3.5-triazin (S. 226).

4.6-Dichlor-2-α-naphthylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dichlor-2-α-naphthylamino-1.3.5-triazin** $C_{13}H_8N_4Cl_2 = ClC<\begin{matrix} N\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>NH$ bezw. $ClC<\begin{matrix} N\cdot C(NH\cdot C_{10}H_7) \\ N{=\!=}CCl \end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1 Mol Cyanurchlorid beim Behandeln mit 2 Mol α-Naphthylamin in absol. Äther (FRIES, *B.* **19**, 243). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Liefert beim Erhitzen mit 4 Mol α-Naphthylamin im Rohr auf 100° 2.4.6-Tris-α-naphthylamino-1.3.5-triazin (S. 248).

4.6 - Dichlor-2-β-naphthylimino - dihydro - 1.3.5 - triazin bezw. **4.6 - Dichlor - 2 - β-naphthylamino-1.3.5-triazin** $C_{13}H_8N_4Cl_2$ = $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot C_{10}H_7)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1 Mol Cyanurchlorid und 2 Mol β-Naphthylamin in absol. Äther (FRIES, *B.* **19**, 2056). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

4.6-Dichlor - 2 - [3 - amino- 4 - methyl - phenylimino] - dihydro - 1.3.5 - triazin bezw. **4.6 - Dichlor - 2 - [3 - amino - 4 - methyl - anilino] - 1.3.5 - triazin** $C_{10}H_9N_5Cl_2$ = $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2]}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2]}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1 Mol Cyanurchlorid und 2 Mol asymm. m-Toluylendiamin in absol. Äther + Alkohol (FRIES, *B.* **19**, 2058). — Zersetzt sich beim Erhitzen.

4.6 - Dichlor - 2 - phenylhydrazono - dihydro - 1.3.5 - triazin bezw. **4.6 - Dichlor-2-phenylhydrazino-1.3.5-triazin** $C_9H_7N_5Cl_2$ = $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $ClC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1 Mol Cyanurchlorid und 2 Mol Phenylhydrazin in absol. Äther (FRIES, *B.* **19**, 2059). — Krystalle. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° 2.4.6-Tris-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (S. 248).

2. ***4(bezw.5)-Formyl-1.2.3-triazol, [1.2.3-Triazolyl-(4 bezw. 5)]-formaldehyd, 1.2.3-Triazol-aldehyd-(4 bezw. 5)*** $C_3H_3ON_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC=\!=C\cdot CHO}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{———}C\cdot CHO}{N\cdot NH\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Form.

2 - Phenyl - 1.2.3 - triazol - aldehyd - (4) $C_9H_7ON_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{———}C\cdot CHO}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Beim Kochen des Oxims (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (1:10) (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 294). — Riecht stechend und süßlich. F: 70°. Destilliert unzersetzt. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalilaugen. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Liefert bei Einw. von konz. Alkalilaugen 2-Phenyl - 4 - oxymethyl - 1.2.3 - triazol (S. 105) und 2 - Phenyl - 1.2.3 - triazol - carbonsäure - (4) (S. 278). — Gibt beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und gewöhnlichem Benzol eine violettrote Färbung.

Oxim $C_9H_8ON_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{———}C\cdot CH:N\cdot OH}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus Diisonitrosoaceton-phenylhydrazon-monoacetat bei 24-stdg. Kochen in verd. Natronlauge oder verd. Natriumcarbonat-Lösung, neben anderen Produkten (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 2992; JONAS, v. P., *A.* **262**, 283, 294). — Nadeln. F: 115° (J., v. P.).

Phenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{———}C\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.2.3-triazol-aldehyd-(4) und Phenylhydrazin in verd. Alkohol (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 295). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 118° und 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in verd. Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die bei Zusatz von Ferrichlorid in Dunkelblau umschlägt.

3. ***5-Oxo-3-methyl-1.2.4-triazolenin*** $C_3H_3ON_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{—}N}{N:N\cdot C\cdot CH_3}$.

5-[4-Dimethylamino - phenylhydrazono]-3-methyl - 1.2.4 - triazolenin $C_{11}H_{14}N_6$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:\genfrac{}{}{0pt}{}{C\text{—}N}{N:N\cdot C\cdot CH_3}$. Vgl. hierzu [3-Methyl-1.2.4-triazol]-⟨5 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], S. 340.

5-[2-Amino - naphthyl - (1) - hydrazono] - 3 - methyl - 1.2.4 - triazolenin $C_{13}H_{12}N_6$ = $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot N:\genfrac{}{}{0pt}{}{C\text{—}N}{N:N\cdot C\cdot CH_3}$. Vgl. hierzu [3-Methyl-1.2.4-triazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2), S. 340.

[3-Methyl-1.2.4-triazolinyliden-(5)]-[3-methyl-1.2.4-triazoleninyliden-(5)]-hydrazin $C_6H_8N_8 = \begin{matrix} HN\text{——}C:N\cdot N:C\text{——}N \\ CH_3\cdot C:N\cdot NH \quad N:N\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3.3'-Dimethyl-[5.5'-azo-(1.2.4-triazol)] $\begin{matrix} N{=\!=}C\cdot N:N\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot C:N\cdot NH \quad HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$, S. 340.

3. **4(bezw. 5)-Acetyl-1.2.3-triazol** $C_4H_5ON_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

4(bezw. 5)-Trichloracetyl-1.2.3-triazol $C_4H_2ON_3Cl_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CO\cdot CCl_3 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) beim Erhitzen auf 160° (ZINCKE, *A.* **311**, 316). — Nadeln oder Blättchen (aus heißem Wasser). F: 129°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzin und Benzol. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Spaltet beim Behandeln mit Alkalilaugen Chloroform ab unter Bildung von 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4).

4. Oxo-Verbindungen $C_5H_7ON_3$.

1. ***6-Oxo-2.4-dimethyl-dihydro-1.3.5-triazin*** bezw. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-1.3.5-triazin*** $C_5H_7ON_3 = CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CH_3) \\ N\text{——}CO \end{matrix}\!>\!NH$ bezw. $CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CH_3) \\ N-C(OH) \end{matrix}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Form. Die von OSTROGOVICH, *G.* **27** II, 428, mit dieser Formel beschriebene Verbindung ist als 4.6-Dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (S. 227) erkannt worden (O., *G.* **41** II [1911], 72).

6-Imino-2.4-dimethyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Amino-2.4-dimethyl-1.3.5-triazin** $C_5H_8N_4 = CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CH_3) \\ N\cdot C(:NH) \end{matrix}\!>\!NH$ bezw. $CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CH_3) \\ N\cdot C(NH_2) \end{matrix}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 6-Amino-2.4-bis-trichlormethyl-1.3.5-triazin durch Kochen mit Zinkstaub in Alkohol in Gegenwart von etwas Ammoniak (TSCHERVEN-IWANOW, *J. pr.* [2] **46**, 147). — Nadeln. F: 170°. Ist sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßr. Lösung.

6-Imino-2.4-bis-trichlormethyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Amino-2.4-bis-trichlormethyl-1.3.5-triazin** $C_5H_2N_4Cl_6 = CCl_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CCl_3) \\ N\cdot C(:NH) \end{matrix}\!>\!NH$ bezw. $CCl_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CCl_3) \\ N\cdot C(NH_2) \end{matrix}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 37) bei Einw. von alkoholischem oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 81). — Prismen (aus Alkohol). F: 165—166° (W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung bildet sich Oxalsäure; in Chloroform entsteht die Verbindung $C_5H_2O_2N_3Cl_5$ (s. u.) (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 116). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in Alkohol in Gegenwart von etwas Ammoniak 6-Amino-2.4-dimethyl-1.3.5-triazin (s. o.) (TSCHERVEN-IWANOW, *J. pr.* [2] **46**, 146). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° 4.6-Dioxy-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 230) (TSCH.-I., *J. pr.* [2] **46**, 145). Gibt beim Kochen mit alkoholischer oder wäßriger Kalilauge Melanurensäure (Ammelid) (S. 243) und Chloroform (W.).

Verbindung $C_5H_2O_2N_3Cl_5 = C_3N_3Cl_5(OH)_2$. *B.* Aus 6-Amino-2.4-bis-trichlormethyl-1.3.5-triazin (s. o.) in Chloroform beim Einleiten von nitrosen Gasen (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 116). — Nadeln. F: 155°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Leicht löslich in Kalilauge; fällt auf Zusatz von Essigsäure wieder aus. — Wird durch längeres Erhitzen mit Kalilauge zersetzt.

Verbindung $C_9H_{10}O_2N_3Cl_5 = C_5N_3Cl_5(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_5H_2O_2N_3Cl_5$ mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 118). — Nadeln. F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

6-Methylimino-2.4-bis-trichlormethyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Methylamino-2.4-bis-trichlormethyl-1.3.5-triazin** $C_6H_4N_4Cl_6 = CCl_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CCl_3) \\ N\cdot C(:N\cdot CH_3) \end{matrix}\!>\!NH$ bezw. $CCl_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} N:C(CCl_3) \\ N\cdot C(NH\cdot CH_3) \end{matrix}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2.4.6-Tris-

trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 37) beim Erwärmen mit Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 87). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol.

6-Imino-2.4-bis-tribrommethyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Amino-2.4-bis-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_5H_2N_4Br_6 = CBr_3\cdot C{<}{N:C(CBr_3) \atop N\cdot C(:NH)}{>}NH$ bezw. $CBr_3\cdot C{<}{N:C(CBr_3) \atop N\cdot C(NH_2)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin (S. 37) beim Überleiten von Ammoniak bei 100° (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser und Eisessig.

6-Methylimino-2.4-bis-tribrommethyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Methylamino-2.4-bis-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_6H_4N_4Br_6 = CBr_3\cdot C{<}{N:C(CBr_3) \atop N\cdot C(:N\cdot CH_3)}{>}NH$ bezw. $CBr_3\cdot C{<}{N:C(CBr_3) \atop N\cdot C(NH\cdot CH_3)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin (S. 37) beim Behandeln mit Methylamin in Äther (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 108). — Prismen (aus Äther). F: 192°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol.

6-Phenylimino-2.4-bis-tribrommethyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Anilino-2.4-bis-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_{11}H_6N_4Br_6 = CBr_3\cdot C{<}{N{=\!=}C(CBr_3) \atop N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{>}NH$ bezw. $CBr_3\cdot C{<}{N{=\!=}C(CBr_3) \atop N\cdot C(NH\cdot C_6H_5)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin (S. 37) beim Behandeln mit Anilin in Äther (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 109). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-acetyl-1.2.3-triazol*** $C_5H_7ON_3 =$ $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot NH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Oxy-5-methyl-4-acetyl-1.2.3-triazol-oxim, 5-Methyl-4-acetyl-azimidol-oxim $C_5H_8O_2N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Diacetyldiazomethan (Ergw. Bd. I, S. 414) beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung auf 60° (WOLFF, *A.* **325**, 168). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 213°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure oder Soda-Lösung. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung.

1-Ureido-5-methyl-4-acetyl-1.2.3-triazol-semicarbazon $C_7H_{12}O_2N_8 =$ $\begin{matrix} CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ N:N\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Diacetyldiazomethan (Ergw. Bd. I, S. 414) beim Behandeln mit salzsaurem Semicarbazid in Wasser (WOLFF, *A.* **325**, 162). — Nadeln (aus Wasser). F: 268° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure; fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Löslich in kalter Natronlauge und heißer Soda-Lösung; fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder aus. Unlöslich in kalter Soda-Lösung.

3. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-propenyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Propenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** $C_5H_7ON_3 = \begin{matrix} OC{-\!-}NH \\ HN\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC{-\!-\!-}N \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1-Phenyl-3-propenyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-propenyl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} OC{-\!-}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Entsteht in geringer Menge aus β-Crotonoyl-phenylhydrazin beim Behandeln mit Carbamidsäurechlorid in Benzol (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1100). — Nadeln (aus Essigester). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und warmem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwerer in Ligroin und Äther. Leicht löslich

in verd. Natronlauge und heißem Ammoniak, ziemlich leicht in heißer Soda-Lösung. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung auf dem Wasserbad 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) (S. 311).

4. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-acetyl-1.2.4-triazol*** $C_5H_7ON_3$ =

$CH_3\cdot CO\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot CH_3$ (ring) bezw. $CH_3\cdot CO\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ (ring) bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol $C_{11}H_{11}ON_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ (ring). *B.* Aus α-Amino-α-phenylhydrazono-aceton bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3541; B., DE GRUYTER, *B.* **26**, 2392, 2784; *J. pr.* [2] **64**, 236). Aus α-Acetamino-α-phenylhydrazono-aceton beim Eindampfen mit verd. Essigsäure (B., DE G., *B.* **26**, 2786). — Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). F: 88—89° (B., L.; B., DE G., *B.* **26**, 2786; *J. pr.* [2] **64**, 236). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Äther und heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser und siedendem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin; leicht löslich in Mineralsäuren, wird auf Zusatz von Alkalilaugen aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden (B., L.; B., DE G., *J. pr.* [2] **64**, 236). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung bei 60—70° 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 284), in Kalilauge 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 281) (B., DE G., *B.* **26**, 2393, 2395; *J. pr.* [2] **64**, 238, 239). — Verbindung mit Natriumdisulfit $C_{11}H_{11}ON_3+NaHSO_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (B., DE G., *B.* **26**, 2786; *J. pr.* [2] **64**, 236).

Oxim $C_{11}H_{12}ON_4$ = $CH_3\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ (ring). *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol bei kurzem Aufkochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2786; *J. pr.* [2] **64**, 237). — Tafeln (aus Alkohol). F: 211—212°. Leicht löslich in verd. Säuren; fällt auf Zusatz von Ammoniak wieder aus.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_5$ = $CH_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ (ring). *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol beim Behandeln mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2786; *J. pr.* [2] **64**, 237). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 135,5° (korr.), beim Eintauchen in ein Bad von 110° bis 112° bei dieser Temperatur (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Ligroin.

5. **Oxo-Verbindung** $C_7H_{11}ON_3$ = $CH_3\cdot C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\\N{-\!-}NH{-\!-}CO\end{cases}N$.

Verbindung $C_7H_{12}N_4$ = $CH_3\cdot C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\\N{-}NH{-}C({:}NH)\end{cases}N$ (?) bezw. $CH_3\cdot C\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\\N{-}N{=}C(NH_2)\end{cases}N$ (?) bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Aminoguanidin-hydrochlorid beim Kochen mit Acetonylaceton in Alkohol + wenig Wasser (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 297). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 151°. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in heißem Wasser oder Benzol. Löst sich in Mineralsäuren unter allmählicher Rotfärbung. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Kochen. Ist beim Kochen mit Natronlauge oder methylalkoholischer Kalilauge beständig. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan deutlich. — $C_7H_{12}N_4+HCl$. Gelbliche Blätter (aus Alkohol + Ligroin). F: 244—245°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Ist beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° beständig. — $C_7H_{12}N_4+HNO_3$. Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 188°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

6. **5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-cyclohexyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)** $C_8H_{13}ON_3$ = $OC{-\!-}NH$ / $HN\cdot N{:}C\cdot C_6H_{11}$ (ring) bezw. $OC{-\!-}N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_{11}$ (ring).

1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-3-cyclohexyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{17}ON_3$ = $OC{-\!-}NH$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C_6H_{11}$ (ring) bezw. $HO\cdot C{=\!=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C_6H_{11}$ (ring) bezw. weitere

desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. Natronlauge (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1096). — Nadeln (aus Essigester). F: 196—197°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Benzol und Essigester, schwer in heißem Wasser, Ligroin und Äther. Leicht löslich in verd. Natronlauge, löslich in heißer Soda-Lösung und heißem Ammoniak.

1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-amid $C_{15}H_{18}O_2N_4$ = OC——N·CO·NH₂ / C_6H_5·N·N:C·C_6H_{11}. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäure-phenylhydrazid beim Kochen mit Carbamidsäurechlorid (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1095). — Nadeln (aus wasserfreiem Aceton). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol. Wird von siedendem Alkohol, leichter von Alkalilaugen zu 1-Phenyl-3-cyclohexyl-1.2.4-triazolon-(5) verseift.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON_3$.

1. 5(bezw. 6)-Oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_6H_7ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. OC·CH₂·C——N / H₂C·CH₂·C—NH · N   II. OC·CH₂·C=N / H₂C·CH₂·C=N · NH   III. OC·CCl₂·C——N / Cl₂C·CHCl·C N(C_6H_5) · N

1-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_{12}H_6ON_3Cl_5$, Formel III. *B.* Aus 1-Phenyl-5-amino-benztriazol in Eisessig + wenig konzentrierter Salzsäure beim Einleiten von Chlor unter Kühlung (ZINCKE, *A.* **313**, 266). — Nadeln (aus Eisessig + wenig konzentrierter Salzsäure, aus Benzol + Benzin oder aus Salpetersäure (D: 1,4)). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. — Liefert beim Erhitzen für sich auf 160° oder beim kurzen Aufkochen mit Kaliumacetat in Eisessig 1-Phenyl-4.6.6.7-tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol. Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür in alkoholischer oder essigsaurer Lösung 1-Phenyl-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol (S. 107) neben wenig 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol, bei Einw. von Natriumsulfit in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 108) neben wenig 1-Phenyl-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol (Z., *A.* **313**, 270). Bei Einw. verd. Natronlauge oder alkalischer oder saurer Chlorkalk-Lösung entsteht [1-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichloressigsäure oder α.β-Dichlor-β-[1-phenyl-4-dichlormethyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-acrylsäure (S. 289) (Z., *A.* **313**, 267, 289). — Gibt beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung eine intensiv rote Färbung (Z., *A.* **313**, 267).

2-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_{12}H_6ON_3Cl_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-5-amino-benztriazol oder 2-Phenyl-6-chlor-5-amino-benztriazol in Eisessig + wenig konzentrierter Salzsäure beim Einleiten von Chlor (ZINCKE, *A.* **370**, 304). — Gelbgrüne Krystalle (aus Eisessig). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Natriumdisulfit ein Gemisch von (nicht näher beschriebenem) 2-Phenyl-4.6-dichlor-5-oxy-benztriazol und 2-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 108). Liefert beim Behandeln mit Natronlauge [2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichlor-essigsäure (Z., *A.* **370**, 305, 312). Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in Essigsäure 2-Phenyl-4.4.6.7-tetrachlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol.

OC·CCl₂·C=N / Cl₂C·CHCl·C=N · N·C_6H_5

2. 7-Oxo-1.5-dimethyl-1.2.4.7-tetrahydro-3.4-diaza-pyrrocolin(?)[1], **7-Oxo-1.5-dimethyl-1.2.4.7-tetrahydro-3.4-diaza-indolizin(?)**[1] $C_8H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxo-2-allylimino-4-methyl-tetrahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 344) bei 3-stündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° oder aus 6-Oxo-2-[β-chlor-propylimino]-4-methyl-tetrahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 344) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf höhere Temperaturen oder bei 1-stündigem Erhitzen mit 1 Mol Kalilauge (MAJIMA, *B.* **41**, 183, 184). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 184—185°. — Pikrat $C_8H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 200—201°.

CH₃·C·NH·C===N / HC·CO·N·CH(CH₃)·CH₂ (?)

[1]) Zur Benennung und Bezifferung vgl. Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120 und STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

3. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{17}ON_3$.

1. ***3-Oxo-tetrahydro-[bornyleno-3'.2':5.6-(1.2.4-triazin)]*** [1]) $C_{11}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

```
H2C—CH———C—NH—CO
 |   C(CH3)2 ||    |
H2C—C(CH3)—C—NH—NH
```

2-Phenyl-3-thion-tetrahydro-[bornyleno-3'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{17}H_{21}N_3S$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid beim Erwärmen in Alkohol in Gegenwart von wenig Salzsäure oder beim Behandeln mit Eisessig (FORSTER,

```
    H2C—CH———C—NH—CS                 H2C—CH———CH—NH—CS
I.   |   C(CH3)2 ||    |           II.  |   C(CH3)2 |     |
    H2C—C(CH3)—C—NH—N·C6H5           H2C—C(CH3)—C==N——N·C6H5
```

JACKSON, *Soc.* **91**, 1889). Entsteht in geringer Menge aus [Campheryl-(3)]-senföl (Bd. XIV, S. 16) beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Chloroform oder in Äther + wenig Alkohol, neben 1- und 2-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid (F., J., *Soc.* **91**, 1888). — Nadeln. F: 235°. $[\alpha]_D$: 274,5° (Chloroform; c = 1,1). Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Benzol, leichter in Aceton und Chloroform, leicht in Pyridin, unlöslich in Petroläther.

2. ***1.4-Imino-2-oxo-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3': 4.5-imidazolin]*** [1]), ***1.4-Imino-4.5-dihydro-[bornyleno-2'.3':4.5-imidazolon-(2)]*** [1]) $C_{11}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. Bd. XXV, S. 22.

```
H2C—C(CH3)—C—NH
 |   C(CH3)2 |  \NH  >CO
H2C—CH——————CH—N
```

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$.

1. Oxo-Verbindungen $C_6H_5ON_3$.

1. ***5(bezw. 6)-Oxo-4.5(bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol*** $C_6H_5ON_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form.

```
      OC—CH2—C——N             OC—CH2—C=N              OC—CCl2—C=N
III.  |        ||   >N    IV.  |       |   >NH     V.  |        |   >N·C6H5
      HC==CH——C—NH             HC==CH——C=N             ClC==CCl——C=N
```

2-Phenyl-4.4.6.7-tetrachlor-5-oxo-4.5-dihydro-benztriazol $C_{12}H_5ON_3Cl_4$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 157) mit Essigsäure in Gegenwart von Kaliumacetat (ZINCKE, *A.* **370**, 306). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 168°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer in Äther, Alkohol und Methanol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in verd. Salzsäure + Eisessig 2-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 108).

2. ***5(bezw. 6)-Oxo-5.6-dihydro-benztriazol*** $C_6H_5ON_3$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen.

```
      OC—CH==C——N               OC—CCl==C——N
VI.   |        |   >N      VII.  |        |   >N
      H2C—CH==C—NH               Cl2C—CCl==C—NH
```

4.6.6.7 (bezw. 4.5.5.7)-Tetrachlor-5(bezw. 6)-oxo-5.6-dihydro-benztriazol $C_6HON_3Cl_4$, Formel VII, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Chlor auf 5-Amino-benztriazol (S. 323) oder dessen Zinn-Doppelsalz in Eisessig + konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **311**, 294). Bei der Chlorierung von 4.6.7-Trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 107) in Eisessig (Z.). — Krystallbenzolhaltige, gelbliche Tafeln (aus Benzol). Schwärzt sich von 140° an; F: 171°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Benzin. — Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft, bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) in 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 234) über. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man 4.6.7-Trichlor-5-oxy-benztriazol und etwas 4.6-Dichlor-5-oxy-benztriazol. Bei kurzem Kochen mit Wasser entsteht 6.6.7-Trichlor-4-oxy-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol-hydrat (S. 234). Bei kurzem Kochen mit Wasser und nachfolgendem Behandeln mit Natronlauge erhält man eine Verbindung $C_6H_3O_3N_3Cl_2$ (s. u.). Liefert beim Kochen mit Anilin in Alkohol 6-Chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7) (S. 273).

Verbindung $C_6H_3O_3N_3Cl_2$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **311**, 288, 320. — *B.* Bei kurzem Kochen von 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol (s. o.) mit Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (Z., *A.* **311**, 323). Beim Behandeln von 6.6.7-Trichlor-4-oxy-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol-hydrat (S. 234) mit Natronlauge (Z.,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

A. **311**, 288, 297). — Blättchen (aus verd. Salpetersäure oder aus heißem Eisessig). F: 184° (Zers.). Fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol; ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure und Eisessig; löslich in Alkalicarbonat- und Natriumacetat-Lösung. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure-Salpetersäure-Lösung oder alkal. Chlorkalk-Lösung 5-[α.β-Dichlor-vinyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (S. 288). Permanganat oxydiert zu 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) (S. 297). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid tritt Zersetzung ein. Ist mittels Salzsäure nicht esterifizierbar.

Verbindung $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$. *B*. Aus der vorangehenden Verbindung und Phenylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung (ZINCKE, *A*. **311**, 324). — Gelbe Nädelchen. Sintert bei 182°, schmilzt bei 201—203° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol und Toluol.

1-Phenyl-4.6.6.7-tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol $C_{12}H_5ON_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 1-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 157) beim Erhitzen für sich auf 160° oder beim kurzen Aufkochen mit Kaliumacetat in Eisessig (ZINCKE, *A*. **313**, 268). Bei Einw. von Chlor auf 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 108) in Eisessig (Z.). — Prismen. F: 173—174°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazol-chinon-(4.5) (S. 235). Liefert beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (S. 298). Macht aus Kaliumjodid Jod frei. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Lösung entsteht 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung eine rote Färbung.

OC<CCl=C——N / Cl₂C<CCl=C-N(C₆H₅)>N

2. Oxo-Verbindungen $C_8H_9ON_3$.

1. *5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazolidin, 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolidon-(5 bezw. 3)* $C_8H_9ON_3$ = OC——NH / HN·NH·CH·C_6H_5

1.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil bezw. **3-Anilino-1.4.5-triphenyl-Δ²-1.2.4-triazolin** $C_{26}H_{22}N_4$ = C_6H_5·N:C——N·C_6H_5 / HN·N(C_6H_5)·CH·C_6H_5 bezw. C_6H_5·NH·C——N·C_6H_5 / N·N(C_6H_5)·CH·C_6H_5. *B*. Beim Erhitzen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 290) mit Benzaldehyd auf 150—160° (BUSCH, MEHRTENS, *B*. **38**, 4063; MERCK, D. R. P. 161235; *C*. **1905** II, 181; *Frdl*. **8**, 1240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (B., M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Äther, schwer in Alkohol (B., M.). — Liefert bei der Oxydation mit salpetriger Säure 1.4.5-Triphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4022) (B., M.; MERCK). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure tritt Geruch nach Benzaldehyd auf (B., M.).

C_6H_5·N——N / C_6H_5·C<N(C_6H_5)>C

2. *Lactam der ω-[2-Amino-benzyl]-carbazinsäure* $C_8H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_4<CH₂·NH / NH·CO>NH

Lactam der ω-Phenyl-ω-[2-amino-benzyl]-carbazinsäure $C_{14}H_{13}ON_3$ = C_6H_4<CH₂·N(C_6H_5) / NH——CO>NH. *B*. Beim Behandeln von α-[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazin in Äther mit einer Lösung von Phosgen in Toluol (BUSCH, *B*. **27**, 2901). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 281° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Äther und Benzol. — Wird von Natrium + Alkohol nicht verändert.

Lactam der ω-Phenyl-ω-[2-amino-benzyl]-monothiocarbazinsäure $C_{14}H_{13}N_3S$ = C_6H_4<CH₂·N(C_6H_5) / NH——CS>NH. *B*. Bei 2-stdg. Kochen von α-[2-Amino-benzyl]-phenylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff, zweckmäßig unter Zusatz von alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B*. **27**, 2901). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 243° unter Aufschäumen. Reichlich löslich nur in Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Bd. XXIII, S. 105).

Lactam der ω-[4-Äthoxy-phenyl]-ω-[2-amino-benzyl]-monothiocarbazinsäure $C_{16}H_{17}ON_3S = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\\NH\text{———————}CS\end{matrix}>NH$. *B.* Beim Kochen von N-[4-Äthoxy-phenyl]-N-[2-amino-benzyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 654) mit Schwefelkohlenstoff (BUSCH, *B.* **27**, 2904). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°.

3. ***3-Oxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin]*** $C_8H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel.

2-p-Tolyl-3-oxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-p-Tolyl-3-oxo-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 175) mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung oder mit Zinn in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BUSCH, *B.* **32**, 2968). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 146°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

2-p-Tolyl-3-phenylimino-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{20}N_4 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\cdot C:N\cdot C_6H_5\\NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-p-Tolyl-3-phenyl-imino-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 175) mit Schwefelwasserstoff in Benzol (BUSCH, *B.* **32**, 2965). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 141°. — Oxydiert sich leicht an der Luft, besonders beim Aufbewahren der alkoh. Lösung, unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

2-p-Tolyl-3-p-tolylimino-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{22}H_{22}N_4 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-p-Tolyl-3-p-tolyl-imino-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 176) mit Schwefelwasserstoff in Benzol (BUSCH, *B.* **32**, 2967). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 166—168° unter Schwärzung. — Oxydiert sich leicht an der Luft unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

2-p-Tolyl-1-acetyl-3-oxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{17}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\text{————}CO\\N(CO\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-p-Tolyl-3-oxo-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (BUSCH, *B.* **32**, 2969). — Prismen (aus Alkohol). F: 190°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Äther.

4. ***5-Oxo-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolin]***[1]**,** ***2′.6′-Dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)]***[1] $C_8H_9ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen („Lutidinoisopyrazolon", Formel I, bezw. „Lutidonopyrazolon", Formel II). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 53) mit 50%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 150° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 519; M., *A.* **366**, 357). — Gelbe Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser schon beim Aufbewahren an der Luft, rascher im Vakuumexsiccator oder beim Erhitzen (M., v. A.; M.). Ist bis 360° noch nicht geschmolzen (M., v. A.). Schwer löslich in kaltem Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure und verd. Alkalilauge, schwerer in Alkalicarbonat-Lösungen (M., v. A.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160° 5-Chlor-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazol] (S. 64) (M., v. A.). — $C_8H_9ON_3 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_8H_9ON_3 + HgCl_2$. Nadeln. F: 240° (M.). — $2C_8H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus Alkohol + konz. Salzsäure). Verwittert leicht (M., v. A.).

1′.2′.6′-Trimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] („Methyllutidonopyrazolon") $C_9H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Hydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat (Bd. XXII, S. 302) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 379). — Gelbe Nadeln mit 4 H_2O (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol; löslich in Natronlauge, leicht löslich in verd.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Säuren. — $C_9H_{11}ON_3 + HCl + H_2O$. Krystalle. Schmilzt oberhalb 360°. — $C_9H_{11}ON_3 + HI + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $2C_9H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°.

1.2.2'.6'-Tetramethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinodimethylisopyrazolon") $C_{10}H_{13}ON_3$, Formel I. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, *A.* **366**, 334. Die Salze leiten sich von der Formel II ab (M., *A.* **366**, 358, 383). — *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 2'.6'-Dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 150° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 520; M., *A.* **366**, 358). Man erhält die freie Base beim Behandeln des Hydrojodids mit Natronlauge oder Silberoxyd (M., *A.* **366**, 383). — Farblose Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser teilweise schon beim Aufbewahren an der Luft. Schmilzt wasserhaltig bei 92°, wasserfrei bei 167° (M., v. A.; M., *A.* **366**, 384). Unzersetzt sublimierbar (M., v. A.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in heißem Ligroin (M.). Die wäßr. Lösung reagiert ziemlich stark alkalisch (M.). — $C_{10}H_{13}ON_3 + HCl$. Krystalle. Schmilzt oberhalb 360° unter gleichzeitiger Sublimation (M., *A.* **366**, 384). — $C_{10}H_{13}ON_3 + HI$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 255—256° (M., v. A.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{10}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 230° (M., *A.* **366**, 385).

I. CH_3; N; CH_3; CO; $N(CH_3)$; $N \cdot CH_3$

II. CH_3; HN; CH_3; CO; $=N(CH_3)(Ac)$; $N \cdot CH_3$

1.2.2'.6'-Tetramethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)]-hydroxymethylat-(1') („Lutidinodimethylisopyrazolon-hydroxymethylat") $C_{11}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1.2.2'.6'-Tetramethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] mit Methyljodid im Rohr auf 150°; man erhält die freie Base beim Behandeln des Jodids mit konz. Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 385). — Die freie Base wurde nicht rein erhalten. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). Reagiert stark alkalisch und nimmt an der Luft leicht Kohlendioxyd auf. — Jodid $C_{11}H_{16}ON_3 \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 276°. — $2C_{11}H_{16}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol). F: 255° (Zers.).

CH_3; CH_3, HO > N; CH_3; CO; $N(CH_3)$; $N \cdot CH_3$

1-Phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] $C_{14}H_{13}ON_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen („Lutidinophenylisopyrazolon", Formel III, bezw. „Lutidonophenylpyrazolon", Formel IV). *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Bd. XXII, S. 569) auf 130—140° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 518; M., *A.* **366**, 360). — Dunkelgelbes Pulver. F: 233—234°. — Wird beim Umkrystallisieren, auch aus Alkohol oder Chloroform, oder beim Lösen in Alkalilauge leicht wieder zur Säure aufgespalten.

III. CH_3; N; CH_3; CO; NH; $N \cdot C_6H_5$

IV. CH_3; HN; CH_3; CO; $=N$; $N \cdot C_6H_5$

1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinomethylphenylisopyrazolon", „Lutidinoantipyrin") $C_{15}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, *A.* **366**, 332. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] mit Methyljodid auf 150° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 518). Aus 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Fällen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge oder beim Aufbewahren mit Methyljodid in stark alkalischer Lösung (M., *A.* **366**, 387). — Farblose Blättchen oder Nadeln (aus Ligroin); Nadeln mit $12H_2O$ (aus heißem Wasser). F: 154° (M.). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in kaltem Wasser (M.). Die wäßrige und die alkoholische Lösung reagieren alkalisch (M.). — $C_{15}H_{15}ON_3 + 2Br$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] und Brom in Eisessig (M., *A.* **366**, 391). Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 180° (Zers.). Verliert leicht Brom. — $C_{15}H_{15}ON_3 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 286—287° (Zers.) (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{15}ON_3 + HI$. Gelbliche Blättchen. F: 261° (Zers.) (M., v. A.; M.). — $2C_{15}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (M.).

CH_3; N; CH_3; CO; $N(CH_3)$; $N \cdot C_6H_5$

1-Phenyl-1'.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] („Methyllutidonophenylpyrazolon") $C_{15}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer heißen wäßrigen Lösung von 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat (Bd. XXII, S. 302) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 381). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 258°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem

CH_3; $CH_3 \cdot N$; CH_3; CO; $=N$; $N \cdot C_6H_5$

Alkohol; unlöslich in wäßr. Alkalilauge, leicht löslich in verd. Säuren. — Das Hydrochlorid spaltet sich beim Erhitzen in 1-Phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] und Methylchlorid. — $C_{15}H_{15}ON_3 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. F: 255°. — $C_{15}H_{15}ON_3 + HI + 2H_2O$. Nadeln. F: 230°. — $2C_{15}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbroter Niederschlag. Schmilzt oberhalb 360°.

1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)]-hydroxymethylat-(1') („Lutidinoantipyrin-hydroxymethylat") $C_{16}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-1'.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] mit Dimethylsulfat und Fällen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 382) sowie beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] mit Methyljodid im Rohr auf 100° (M., *A.* **366**, 389). — Das Jodid liefert beim Erhitzen oder bei längerem Kochen mit Natronlauge 1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] (M., *A.* **366**, 335, 389). — Chlorid $C_{16}H_{18}ON_3 \cdot Cl$. Nadeln mit 1 H_2O. F: 174°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{16}H_{18}ON_3 \cdot I$. Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 145°, wasserfrei bei 220°. — $2C_{16}H_{18}ON_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

2-Äthyl-1-phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinoäthylphenylisopyrazolon") $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Fällen der wäßr. Lösung des Jodäthylats der 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Bd. XXII, S. 569) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 392). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 132°. Sublimierbar. Reagiert in wäßriger oder alkoholischer Lösung stark alkalisch. — $C_{16}H_{17}ON_3 + 2Br$. *B.* Aus 2-Äthyl-1-phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] und Brom in Eisessig (M.). Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). Beginnt bei 120° sich zu zersetzen; F: 180°.

1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)]-hydroxyäthylat-(1') („Lutidinoantipyrin-hydroxyäthylat") $C_{17}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{17}H_{20}ON_3 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, *A.* **366**, 390). Blättchen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 200°.

2-Propyl-1-phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinopropylphenylisopyrazolon") $C_{17}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Fällen der wäßr. Lösung des Jodpropylats der 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Bd. XXII, S. 569) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 392). — Nadeln (aus Wasser) oder Rhomben (aus Ligroin). F: 128°.

2-Propyl-1-phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)]-hydroxymethylat-(1') („Lutidinopropylphenylisopyrazolon-hydroxymethylat") $C_{18}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{18}H_{22}ON_3 \cdot I$. *B.* Aus 2-Propyl-1-phenyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 393). Krystalle. F: 228°.

1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)]-hydroxypropylat-(1') („Lutidinoantipyrin-hydroxypropylat") $C_{18}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{18}H_{22}ON_3 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.2'.6'-trimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] beim Erhitzen mit Propyljodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 390). Blättchen. F: 270°.

1-o-Tolyl-2'.6'-dimethyl-[pyridino-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] $C_{15}H_{15}ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen („Lutidino-o-tolylisopyrazolon", Formel I, bezw. „Lutidono-o-tolylpyrazolon", Formel II). *B.* Man verseift 4-o-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Bd. XXII, S. 570) mit heißer Alkalilauge und leitet in die erhaltene Lösung der Säure Kohlendioxyd ein (MICHAELIS, *A.* **366**, 376). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich oberhalb 310°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen und Säuren. — $C_{15}H_{15}ON_3 + HgCl_2$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 223°.

1-o-Tolyl-2.2′.6′-trimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinomethyl-o-tolylisopyrazolon") $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1-o-Tolyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] mit Methyljodid im Wasserbad und zerlegt das entstandene Hydrojodid mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 377, 395). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 132°. — $C_{16}H_{17}ON_3 + HI$. Hellgelbe Blättchen. F: 268°.

CH_3; N; CH_3; CO; $N(CH_3)$; $N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-p-Tolyl-2.2′.6′-trimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinomethyl-p-tolylisopyrazolon") $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Jodmethylats der 4-p-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Bd. XXII, S. 570) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 395). — Farblose Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Ligroin). F: 145°.

CH_3; N; CH_3; CO; $N(CH_3)$; $N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-Phenyl-2-benzyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinophenylbenzylisopyrazolon") $C_{21}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Fällen der wäßr. Lösung des Chlorbenzylats der 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (Bd. XXII, S. 569) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 393). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 133°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Ligroin und Äther.

CH_3; N; CH_3; CO; $N(CH_2 \cdot C_6H_5)$; $N \cdot C_6H_5$

1-Phenyl-2-benzyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)]-hydroxymethylat-(1′) („Lutidinophenylbenzylisopyrazolon-hydroxymethylat") $C_{22}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{22}H_{22}ON_3 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2-benzyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (MICHAELIS, *A.* **366**, 393). Gelbe Nadeln. F: 230°.

CH_3; CH_3, HO > N; CH_3; CO; $N(CH_2 \cdot C_6H_5)$; $N \cdot C_6H_5$

1-Phenyl-2-phenacyl-2′.6′-dimethyl-[pyridino-4′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] („Lutidinophenylphenacylisopyrazolon") $C_{22}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Fällen der wäßr. Lösung des Bromphenacylats der 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 394). — Krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Prismen mit $3H_2O$, von denen zwei bei 105° entweichen. Aus absol. Alkohol erhält man farblose Blättchen mit $1 H_2O$. Das Monohydrat ist als $NC_5H(CH_3)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N[CH_2 \cdot C(OH)_2 \cdot C_6H_5]}>N \cdot C_6H_5$ aufzufassen. Das Trihydrat schmilzt bei 143°; das Monohydrat schmilzt bei 180° und geht bei der Destillation unter 6—7 mm Druck unverändert über.

CH_3; N; CH_3; CO; $N(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)$; $N \cdot C_6H_5$

3. **Oxo-Verbindung** $C_{12}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Monosemicarbazons der Campheroxalsäure (Bd. X, S. 799) auf 196—200°, neben anderen Produkten (TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 260). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 305—306°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Aceton, Benzol und Ligroin; unlöslich in Soda-Lösung.

H_2C—CH——C=CH—NH; $C(CH_3)_2$; NH; H_2C—$C(CH_3)$—C=N——CO

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

1. Oxo-Verbindungen $C_7H_5ON_3$.

1. ***4-Oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]*** bezw. ***4-Oxy-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_7H_5ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form, ***Benzazimid.*** *B.* Aus 2-Amino-benzamid und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (WEDDIGE, FINGER, *J. pr.* [2] **35**, 262; F., *J. pr.* [2] **37**, 432). Beim Diazotieren von 2-Amino-benzoesäure-äthylester mit Natriumnitrit und Salzsäure und Neutralisieren der Diazoniumsalz-Lösung mit wäßr. Ammoniak unter Kühlung (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 446). Bei der Einw. von 2 Mol Natriumnitrit auf 2-Amino-benzhydrazid in salzsaurer Lösung unter Kühlung (THODE, *J. pr.* [2] **69**, 103; HELLER, SILLER, *J. pr.* [2] **116** [1927], 9). Bei der Oxydation von 3-Amino-indazol (Bd. XXIV, S. 112) mit

I. CO; NH; N=N — II. OH; N; N; N

Permanganat, Dichromat oder Persulfat in mineralsaurer Lösung oder in größerer Menge mit 2,6%igem Wasserstoffperoxyd und wasserfreiem Natriumcarbonat bei ca. 60° (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *B.* **31**, 2637; *A.* **305**, 359). Beim Behandeln von Thiobenzazimid (S. 166) mit alkal. Permanganat-Lösung (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3721). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 211—212° (Zers.) (F.; Z.), 213° (Zers.) (W., F.; B., v. Go.). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren am Licht und an der Luft (TH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Benzol und Wasser (B., v. Go.). Löslich in Ammoniak, Soda-Lösung und Alkalilaugen (W., F.; F.). Löslich in konz. Salzsäure (F.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge in 2-Amino-benzoesäure und Stickstoff (F.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—130° 2-Chlor-benzoesäure, wenig Salicylsäure, Stickstoff, Ammoniak und etwas Kohlendioxyd (F.). Beim Kochen mit α-Naphthylamin in Eisessig-Lösung entsteht eine rote Färbung, die beim Abkühlen in Rotviolett übergeht (B., v. Go.). Liefert beim Schmelzen mit Resorcin einen aus Alkohol in dunkelroten Nadeln krystallisierenden Farbstoff (B., v. Go.). — $NaC_7H_4ON_3$. *B.* Aus Benzazimid und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (W., F.; F.). Gelbliche Blättchen. Verpufft beim Erhitzen für sich oder beim Versetzen mit konz. Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $AgC_7H_4ON_3$. Käsiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen (F.).

4-Oximino-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_7H_6ON_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot NH\\ N{=\!=}N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Amino-benzamidoxim (Bd. XIV, S. 322) und Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei —5° bis 0° (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 625). — Hellgelbe Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 181° (unkorr.) (P., S.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester (P., S.). — Hydrochlorid. F: 151° (unkorr.) (P., S.). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 2-Cyan-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 624) (P., S.; GABRIEL, *B.* **36**, 805).

3-Methyl-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_8H_7ON_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Benzazimids mit Methyljodid und Alkohol im Rohr auf 110—120° (WEDDIGE, FINGER, *J. pr.* [2] **35**, 263; F., *J. pr.* [2] **37**, 435). Beim Behandeln von 2-Amino-benzoesäure-methylamid mit Natriumnitrit in Salzsäure oder Salpetersäure (W., F.; F.). — Nadeln von ätherartigem Geruch (aus Alkohol). F: ca. 123°. Sublimiert in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Beim Erwärmen mit Kalilauge erhält man Methanol (?), 2-Amino-benzoesäure und Stickstoff. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—130° in Methylamin, Stickstoff und 2-Chlor-benzoesäure.

3-Äthyl-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_9H_9ON_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-benzoesäure-äthylamid analog der vorangehenden Verbindung (FINGER, *J. pr.* [2] **37**, 438). — Nadeln von ätherartigem Geruch. F: ca. 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser.

3-Phenyl-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_9ON_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Amino-benzoesäure-anilid in schwefelsaurer Lösung (PICTET, GONSET, *C.* **1897** I, 413). Beim Kochen von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Bd. XVI, S. 725) mit verd. Alkohol (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 266). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151° (M.), 150—151° (P., G.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Äther und Ligroin (P., G.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoholisch-wäßriger Salzsäure unter Eiskühlung Anthranilsäure und Phenylhydrazin (M.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130° bis 140° bilden sich 2-Chlor-benzoesäure, Anilin und Stickstoff (M.). Liefert beim Kochen mit wäßr. Alkalilauge oder bei schwachem Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) (M.).

3-[3-Nitro-phenyl]-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_8O_3N_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Bd. XVI, S. 725) mit verd. Alkohol (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 289). — Krystalle (aus Benzol). F: 238°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, schwer in kaltem Alkohol und siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther.

3-[4-Nitro-phenyl]-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_8O_3N_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 290). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 252—254°. Schwer löslich in Alkohol.

3-o-Tolyl-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-benzoesäure-o-toluidid und Natriumnitrit in saurer Lösung (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 285). Aus 2-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2')-methylester analog der vorhergehenden Verbindung (M., *J. pr.* [2] **63**, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Verpufft bei höherer Temperatur.

3-m-Tolyl-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-benzoesäure-m-toluidid oder aus 3'-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester analog den vorangehenden Verbindungen (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 281, 285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

3-p-Tolyl-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_{11}ON_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-benzoesäure-p-toluidid oder aus 4'-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester analog den vorhergehenden Verbindungen (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 281, 285). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 143°.

3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{15}H_{13}ON_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-benzoesäure-asymm.-m-xylidid oder aus 2.4-Dimethyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2')-methylester analog den vorangehenden Verbindungen (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 283, 285). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{14}H_9O_3N_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid oder Sulfat der Anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 358) und Natriumnitrit in verd. Mineralsäuren (MEYER, *A.* **351**, 278). — Krystalle (aus Methanol). F: 192° (Zers.). Explodiert beim Erhitzen. Leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Titanchlorür und alkoholisch-wäßriger Salzsäure N-Benzoyl-anthranilsäure. Liefert beim Kochen mit verd. Mineralsäuren N-Salicoyl-anthranilsäure und Stickstoff. Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren auf dem Wasserbad in Gegenwart von rasch kuppelnden Phenolen oder Aminen erhält man Azofarbstoffe der N-[2-Diazo-benzoyl]-anthranilsäure.

3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]-[2-carboxy-anilid] $C_{21}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus Dianthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 360) und Natriumnitrit in verd. Mineralsäuren (MEYER, *A.* **351**, 282). — Farblose Krystalle (aus Methanol), die am Licht bald gelblich werden. F: 201° (Zers.). Schwer löslich in Methanol. Ist ziemlich beständig gegen siedende Mineralsäuren.

3.3'-Äthylen-bis-[4-oxo-3.4-dihydro-(benzo-1.2.3-triazin)] $C_{16}H_{12}O_2N_6$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\cdot CO\\ N{=}N \qquad\qquad N{=}N\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[2-amino-benzoyl]-äthylendiamin (Bd. XIV, S. 321) mit Kaliumnitrit in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung (FINGER, *J. pr.* [2] **48**, 92). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Unlöslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° 2-Chlor-benzoesäure.

3-Anilino-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_{10}ON_4$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N{=}N\end{matrix}$. *B.* In geringer Menge beim Versetzen von β-[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 407) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Alkohol, neben viel 1-Phenyl-indazolon (KÖNIG, REISSERT, *B.* **32**, 783, 792; vgl. THODE, *J. pr.* [2] **69**, 103). — Gelbe Nadeln. F: 135° (Zers.) (K., R.). Sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Benzol (K., R.).

6-Nitro-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_7H_4O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-benzamid und Kaliumnitrit in verd. Essigsäure unter Kühlung (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 213). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 185° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Benzol. — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge oder Salzsäure 5-Nitro-2-amino-benzoesäure. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—130° in 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure, Ammoniak und Stickstoff; bei 150—160° entsteht 2.5-Dichlor-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erst 5-Nitro-2-amino-benzoesäure, dann 5-Nitro-salicylsäure. — $NaC_7H_3O_3N_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3-Methyl-6-nitro-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_8H_6O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_3\\N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-benzoesäure-methylamid analog der vorangehenden Verbindung (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 215). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° (K.). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 199°. Sublimiert bei weiterem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Äther, kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig und warmem Methanol. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—130° in 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure, Methylamin und Stickstoff.

3-Äthyl-6-nitro-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_9H_8O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_2H_5\\N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-benzoesäure-äthylamid analog der vorhergehenden Verbindung (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 217). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Wasser.

3-Phenyl-6-nitro-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] $C_{13}H_8O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\N{=}N\end{matrix}$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-benzoesäure-anilid analog der vorhergehenden Verbindung (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 219). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 190°. Unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Stickstoff, Phenol und 5-Nitro-2-amino-benzoesäure. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—130° entstehen Anilin und 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure.

3.3'-Äthylen-bis-[6-nitro-4-oxo-3.4-dihydro-(benzo-1.2.3-triazin)] $C_{16}H_{10}O_6N_8$ = $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\cdot CO\\N{=}N\qquad\qquad N{=}N\end{matrix}>C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[5-nitro-2-amino-benzoyl]-äthylendiamin analog der vorangehenden Verbindung (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 218). — Braune Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 290°.

4-Thion-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] bezw. **4-Mercapto-[benzo-1.2.3-triazin]** $C_7H_5N_3S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form, Thiobenzazimid. *B.* Aus 2-Amino-thiobenzamid und Natriumnitrit in einer wäßr. Lösung von 4 Mol Salzsäure unter Kühlung (REISSERT, GRUBE, *B.* 42, 3719). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187,5° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Löslich in Alkalilaugen mit dunkelroter Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Natronlauge Benzazimid. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 120° 4-Methylmercapto-[benzo-1.2.3-triazin] (S. 109).

2. ***4-Oxo-3.4-dihydro-copazolin*** bezw. ***4-Oxy-copazolin*** $C_7H_5ON_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) (Bd. XXII, S. 543) mit Formamid auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 35, 2837). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter teilweiser Sublimation bei 315—317°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Säuren, Alkalilaugen und konz. Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid im Rohr auf ca. 160° 4-Chlor-copazolin. — Nitrat. Blätter. Ziemlich schwer löslich in verd. Salpetersäure.

2. Oxo-Verbindungen $C_8H_7ON_3$.

1. *5 (bezw. 4)-Oxo-4 (bezw. 5)-phenyl-1.2.3-triazolin, 4 (bezw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5 bezw. 4)* $C_8H_7ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—CH\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC—C\cdot C_6H_5\\ HN\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC—CH\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot NH\end{array}$.

4-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil bezw. **5-Anilino-4-phenyl-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{12}N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C—CH\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot C=C\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol (s. u.) beim Kochen mit trocknem Pyridin (DIMROTH, *A.* **364**, 219). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin. Löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und warmer Soda-Lösung. — Geht beim Schmelzen teilweise in 5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol über. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **5-Oxy-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC—CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C=C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) und Phenylessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (DIMROTH, LETSCHE, *A.* **335**, 102). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150° bis 151°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge oder Soda-Lösung. Löst sich in heißer konzentrierter Salzsäure und fällt beim Abkühlen unverändert wieder aus. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100—110° 5-Chlor-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol (S. 68). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf dem Wasserbad oder bei der Einw. von Dimethylsulfat und Soda-Lösung bei 50° 5-Methoxy-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol (S. 109). — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid gelb. — $NaC_{14}H_{10}ON_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid bezw. **5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{12}N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C—CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C=C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Diazobenzolimid und Benzylcyanid in Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, *B.* **35**, 4058). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 179° (D., *B.* **40**, 2389). Leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Alkohol (D., *B.* **35**, 4058). — Geht beim Schmelzen teilweise, beim Kochen mit trocknem Pyridin vollständig in 5-Anilino-4-phenyl-1.2.3-triazol über (D., *A.* **364**, 219). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Phenylisocyanat, Anilin und Ammoniak (D., *B.* **35**, 4059). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° (D., *B.* **35**, 4059). Gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure bei —5° und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit salzsaurer Kupferchlorür-Lösung 5-Chlor-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol (D., *A.* **364**, 218). — $C_{14}H_{12}N_4 + HCl$. Krystalle (aus rauchender Salzsäure) (D., *B.* **35**, 4058). Löslich in Alkohol und verd. Salzsäure.

1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5)-acetimid bezw. **5-Acetamino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol** $C_{16}H_{14}ON_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot N:C—CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C=C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol mit Essigsäureanhydrid (DIMROTH, *B.* **35**, 4058). — Prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 172°.

1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-imid bezw. **4-Amino-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol** $C_{14}H_{12}N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C—CH\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C=C\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von [1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-urethan (S. 168) mit konz. Salzsäure (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3925). Beim Erwärmen von ω-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-acetophenon (S. 168) mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak (D., F., M.). — Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). F: 124°. — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit in überschüssiger Salzsäure und Kuppeln der Diazoniumverbindung mit Benzoylessigester in alkal. Lösung α-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-benzoylessigsäure-äthylester (S. 168). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-[carbäthoxy-imid] bezw. 4-[Carbäthoxy-amino]-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol, [1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-carbamidsäure-äthylester, [1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-urethan $C_{17}H_{16}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N:C$——$CH\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-hydrazid mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure unter Kühlung und Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Azids mit Alkohol (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3924). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Amino-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol.

1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-phenacalhydrazon bezw. ω-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-acetophenon $C_{22}H_{17}ON_5$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:N\cdot N:C$——$CH\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N:N\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Azidobenzol in Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3923). Beim Kochen von α-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-benzoylessigsäure-äthylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (D., F., M.). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 176°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak 4-Amino-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol. — Hydrochlorid. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $NaC_{22}H_{16}ON_5$. Ziegelrotes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{22}H_{16}ON_5$. Rote Krystalle.

Methylderivat $C_{23}H_{19}ON_5 = C_{22}H_{16}ON_5\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3923). — Krystalle. F: 133—135°.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}O_2N_5 = C_{22}H_{16}ON_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von ω-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-acetophenon mit Essigsäureanhydrid (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3923). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 175°. — Wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift.

1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-[(benzoyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazon] bezw. α-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-benzoylessigsäure-äthylester $C_{25}H_{21}O_3N_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot C_6H_5):N\cdot N:C$——$CH\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C$=$C\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Diazotieren von 4-Amino-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol mit Natriumnitrit in überschüssiger Salzsäure und Kuppeln der erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung mit Benzoylessigester in alkal. Lösung (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3925). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 148°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge ω-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-acetophenon.

2. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** oder ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol*** $C_8H_7ON_3$ = OC——NH / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. OC——N / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ oder $HO\cdot C$=N / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C$——N / $N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C$——NH / $N\cdot N:C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Azodicarbonamid (Bd. III, S. 123) mit Eisenchlorür in Alkohol im Rohr auf 130° (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 228). Beim Erhitzen von Benzalsemicarbazid (Bd. VII, S. 229) mit etwas mehr als 1 Mol Ferrichlorid in alkoh. Lösung auf 125—130° (Y., W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 321—322°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalilaugen und warmer Kaliumcarbonat-Lösung. — $AgC_8H_6ON_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) und Silbernitrat in kaltem Ammoniak (Y., W.). Niederschlag. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther. — $Ag_2C_8H_5ON_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5) und Silbernitrat in heißem Ammoniak (Y., W.). Niederschlag.

1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Methyl-5-oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9ON_3$ = OC——NH / $CH_3\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C$=N / $CH_3\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Benzaldehyd, 2-Methyl-semicarbazid und Ferrichlorid in siedender alkoholischer

Lösung (YOUNG, OATES, *Soc.* 79, 663). Bei der Oxydation von 2-Methyl-1-benzal-semicarbazid (Bd. VII, S. 230) mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung (Y., O.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Krystallographisches: Y., O. F: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in siedendem Benzol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 230° bis 260° 3-Phenyl-1.2.4-triazol. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung oder FEHLINGsche Lösung nicht. — $AgC_8H_8ON_3$. Niederschlag.

1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **5-Oxy-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Aceton-[2-phenyl-4-benzoyl-semicarbazon] (Bd. XV, S. 281) mit verd. Salzsäure (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* 34, 128). Beim Kochen von 3-Phenyl-5-äthoxy-1.3.4-thiodiazolon-(2)-benzoylimid (Syst. No. 4577) mit konz. Bromwasserstoffsäure (WH., ST.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **3-Oxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}ON_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus N-Benzoyl-monothiocarbamidsäure-S-methylester (Bd. IX, S. 218) und Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 27, 262). Beim Kochen von 1 Mol 1-Phenyl-semicarbazid mit 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Ferrichlorid in alkoh. Lösung (YOUNG, *Soc.* 67, 1064). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 306) mit $10^0/_0$iger Alkalilauge auf ca. 50° (WIDMAN, *B.* 29, 1951; Y., ANNABLE, *Soc.* 71, 202). Beim Erhitzen von Phenylazocarbonsäureamid (Bd. XVI, S. 23) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Eisenchlorür im Rohr auf 120° (Y.; Y., A.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 288° (Zers.) (Y.), bei 290° (WI.; WH., B.). Sublimiert bei langsamem Erhitzen bei ca. 280° in Nadeln (Y.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und siedendem Äther (Y.). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen (Y.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—200° 3-Chlor-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (S. 69) (CLEVE, *B.* 29, 2672). Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 230—250° erhält man 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (Y.). Gibt beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung 3-Methoxy-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (S. 110) (C.). — $C_{14}H_{11}ON_3 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (Y.). Wird beim Behandeln mit Wasser hydrolysiert. — $AgC_{14}H_{10}ON_3 + H_2O$. Amorphes Pulver (Y.). Das frisch gefällte, feuchte Salz färbt sich am Licht rosa.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-[3-Nitro-phenyl]-3-oxy-5-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von 1-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 465) und Benzaldehyd mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* 73, 372). Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzolazo]-ameisensäure-amid (Bd. XVI, S. 53) mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Eisenchlorür in Alkohol im Rohr auf 120—130° (Y., ST.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in siedendem Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und warmen Alkalicarbonat-Lösungen. — $AgC_{14}H_9O_3N_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid bezw. **3-Amino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff oder S-Benzyl-N-benzoyl-isothioharnstoff beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Benzol auf dem Wasserbad (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 29, 76). Beim Kochen von 2-Benzoyl-1.5-diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-benzoylimid (s. u.) mit Kalilauge (CUNEO, *G.* 29 I, 99). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FERRO, *G.* 29 I, 100; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 632). F: 154,5° (WH., B.), 156° (C.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Benzol, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform (WH., B.; C.). — Beständig gegen siedende konzentrierte Schwefelsäure oder Kalilauge (WH., B.). Gibt beim Aufbewahren mit Natriumnitrit in konz. Salzsäure bei 0° 3-Chlor-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (WH., B.). — $C_{14}H_{12}N_4 + HCl$. Tafeln. F: 205° (WH., B.). — Pikrat $C_{14}H_{12}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 183° (WH., B.).

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-anil bezw. **3-Anilino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{20}H_{16}N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von O-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (Bd. XII, S. 367) mit Phenylhydrazin

auf 120—130° (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 365). Aus äquimolekularen Mengen S-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff (Bd. XII, S. 408) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 29, 80). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (WH., B.). — Ist beständig gegen siedende Alkalilauge (WH., B.). Bildet kein Hydrochlorid (WH., B.).

Benzoylderivat $C_{27}H_{20}ON_4 = C_{20}H_{15}N_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 29, 80). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[3-chlor-anil] bezw. **3-[3-Chlor-anilino]-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{20}H_{15}N_4Cl = \begin{array}{l} C_6H_4Cl\cdot N:C\text{———}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von O-Äthyl-N-[3-chlor-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff mit Phenylhydrazin auf 120—130° (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 366). — Prismen (aus Alkohol). F: 195—196°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-p-tolylimid bezw. **3-p-Toluidino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{18}N_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{———}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von O-Äthyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isoharnstoff (Bd. XII, S. 943) mit Phenylhydrazin auf 120—130° (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 367). Aus S-Äthyl-N-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WHEELER, JO., *Am.* 26, 414). Beim Kochen von N''-Benzoylanilino-N-p-tolyl-N'-benzoyl-guanidin (Bd. XV, S. 306) mit alkoh. Kalilauge (WH., BEARDSLEY, *Am.* 29, 81). — Prismen (aus Alkohol). F: 227—228° (WH., BEA.).

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[2.4.5-trimethyl-anil] bezw. **3-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{23}H_{22}N_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:C\text{———}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von O-Methyl-N-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-isoharnstoff (Bd. XII, S. 1155) mit Phenylhydrazin auf 130° (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 365). — Prismen (aus Alkohol). F: 121—123°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[4-methoxy-anil] bezw. **3-p-Anisidino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{18}ON_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{———}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (JOHNSON, MENGE, *Am.* 32, 368). — Prismen (aus Alkohol). F: 224—225°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-acetimid bezw. **3-Acetamino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot N:C\text{———}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 3-Amino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol mit Acetylchlorid (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 29, 78). — $C_{16}H_{14}ON_4 + HCl$. Krystallpulver. F: 156—157°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-benzimid bezw. **3-Benzamino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{21}H_{16}ON_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\text{———}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{———}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von N'-Benzoylanilino-N-benzoyl-guanidin (Bd. XV, S. 306) mit absol. Alkohol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* 29, 79). Beim Kochen von S-Äthyl-1-phenyl-1.4-dibenzoyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 307) mit alkoh. Ammoniak (WH., BEA.). Aus 3-Amino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol und Benzoylchlorid in warmem Benzol (WH., BEA.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder verd. Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. — $C_{21}H_{16}ON_4 + HCl$. Platten. F: 205° (Zers.). Unlöslich in Benzol. — Sulfat. Krystalle. F: 195°.

$N^3.N^{3'}$-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[1.5-diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid] bezw. **$N^3.N^{3'}$-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[3-amino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol]** $C_{40}H_{30}N_8$ =

$$\begin{array}{llll} N & —— C:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:C & —— & N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH & & HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 & \end{array} \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{llll} N & —— C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C & —— & N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 & \end{array}.$$

Zur Konstitution vgl. WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 74. — *B.* Aus [Diphenylen-(4.4')]-bis-[S-äthyl-N-benzoyl-isothioharnstoff] (Bd. XIII, S. 230) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WH., JOHNSON, *Am.* **26**, 416). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 265°.

3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil bezw. **5-Anilino-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:C —— N\cdot C_6H_5 \\ \quad HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot C —— N\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus N''-Benzamino-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 385) beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Ameisensäure im Rohr auf 170° (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1069; BU., BRANDT, *J. pr.* [2] **74**, 538). Neben N''-Benzamino-N.N'-diphenyl-guanidin beim Behandeln von Carbodiphenylimid mit Benzhydrazid in Benzol bei ca. 50° (BU., BR.). — Säulen (aus Alkohol). F: 210—211° (BU., BAU.). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (BU., BAU.). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180—190° unverändert (BU., BR.). — $C_{20}H_{16}N_4+HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 223° (BU., BAU.).

1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) $C_{20}H_{15}ON_3 = \begin{array}{l} \quad OC —— N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von [α-Anilino-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 256) mit Phosgen in Toluol und Chloroform (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 583). Beim Erhitzen von Benzaldehyd-[2.4-diphenyl-semicarbazon] (Bd. XV, S. 282) mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung im Rohr auf 125—130° (BUSCH, WALTER, *B.* **36**, 1360). — Nadeln. F: 217—218° (WH., JO.), 215° bis 216° (BU., WA.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther (BU., WA.).

4-o-Tolyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-o-tolylimid bezw. **4-o-Tolyl-5-o-toluidino-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{22}H_{20}N_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C —— N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw.
$\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C —— N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von N''-Benzamino-N.N'-di-o-tolyl-guanidin (Bd. XII, S. 805) über den Schmelzpunkt (BUSCH, *J. pr.* [2] **74**, 539). — Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 142°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin.

1-p-Tolyl-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-p-Tolyl-3-oxy-5-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{array}{l} OC —— N \\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot C —— N \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von 1-p-Tolyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 520) und Benzaldehyd mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 369). Beim Erhitzen eines Gemisches von p-Toluolazoameisensäure-amid (Bd. XVI, S. 69), Benzaldehyd und Eisenchlorür in Alkohol im Rohr auf 120—130° (Y., ST.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und warmen Alkalicarbonat-Lösungen. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — $AgC_{15}H_{12}ON_3$ (bei 110°). Niederschlag.

4-p-Tolyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-p-tolylimid bezw. **4-p-Tolyl-5-p-toluidino-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{22}H_{20}N_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C —— N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw.
$\begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C —— N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Analog dem 4-o-Tolyl-5-o-toluidino-3-phenyl-1.2.4-triazol (s. o.) (BUSCH, *J. pr.* [2] **74**, 540). — Krystalle (aus Alkohol). F: 196°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther.

1-β-Naphthyl-5-phenyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-β-Naphthyl-3-oxy-5-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{18}H_{13}ON_3 = \begin{array}{l} OC —— N \\ HN\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot C —— N \\ N\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei

der Oxydation eines Gemisches von 1-β-Naphthyl-semicarbazid und Benzaldehyd mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* 73, 371). — Nadeln (aus Alkohol). F: 274° bis 275°. Leicht löslich in Alkalilaugen mit carminroter Farbe. Unlöslich in verd. Säuren. — $AgC_{18}H_{12}ON_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

2 - Acetyl - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazolon - (3) - acetimid $C_{18}H_{16}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot N:C\text{———}N \\ \quad CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Beim Kochen von 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid (S. 169) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (CUNEO, *G.* 29 I, 100). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Geht beim Kochen mit Wasser wieder in 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid über.

2 - Benzoyl - 1.5 - diphenyl - 1.2.4 - triazolon - (3) - benzimid $C_{28}H_{20}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\text{———}N \\ \quad C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von salzsaurem Anilino-guanidin (Bd. XV, S. 290) mit Natriumbenzoat und Benzoylchlorid (CUNEO, *G.* 29 I, 98). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194—195°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid.

5-Phenyl-1.2.4-triazolon - (3) - [α - propionsäure] - (1) bezw. **α - [3 - Oxy - 5 - phenyl-1.2.4 - triazolyl - (1)] - propionsäure** $C_{11}H_{11}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} OC\text{————}N \\ HN\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{l} HO\cdot C\text{————}N \\ N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H]\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus 1-Benzoyl-semicarbazid-[α-propionsäure-äthylester]-(1) (Bd. IX, S. 327) oder 1-Benzoyl-semicarbazid-[α-propionsäurenitril]-(1) beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge auf 50° (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1525). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 105—110° wasserfrei, rötet sich gegen 225° und schmilzt unter Zersetzung bei 239—240°. Löslich in ca. 1300—1400 Tln. kaltem Wasser. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit 40%iger Formaldehyd-Lösung 1-Oxymethyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-[α-propionsäure]-(2). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine weinrote Färbung. — $C_{11}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Nadeln. Schmilzt bei 102° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Wird von Wasser hydrolysiert. — $NH_4C_{11}H_{10}O_3N_3 + H_2O$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 177° (Zers.). Wird durch siedenden Alkohol hydrolysiert. — $Ca(C_{11}H_{10}O_3N_3)_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert beim Aufbewahren über Schwefelsäure 5 H_2O und wird bei 110° wasserfrei. — $BaC_{11}H_9O_3N_3 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). — $PbC_{11}H_9O_3N_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C_2HON_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Existiert in 2 Formen. a) α-Form, Enol-Form. *B.* Beim Kochen von 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1529). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 171°, bei raschem Erhitzen bei 157°, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 170—171°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester, schwerer in Alkohol und heißem Wasser. Geht beim Schmelzen in die β-Form über. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine kirschrote Färbung.

b) β-Form, Keto-Form. *B.* Beim Erhitzen der α-Form auf 171° (B., A.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°. Lagert sich beim Kochen mit Wasser teilweise in die Enol-Form um. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung kaum eine Färbung.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C_2HON_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) mit 3%iger alkoholischer Salzsäure (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1527). — F: 171—173°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester, schwerer in heißem Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung. — $NaC_{13}H_{14}O_3N_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen des Äthylesters mit Natriumdicarbonat-Lösung (B., A.). Aus dem Äthylester und metallischem Natrium in Chloroform (B., A.). Hygroskopischer Niederschlag (aus Alkohol + Äther). — $AgC_{13}H_{14}O_3N_3$. Gelber Niederschlag. F: 198°. Färbt sich am Sonnenlicht rot. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol.

Amid $C_{11}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot C_2HON_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Benzoyl-semicarbazid-[α-propionsäure-äthylester]-(1) mit wäßr. Ammoniak (BAILEY, ACREE, *B.* 33, 1530). Beim Aufbewahren des Methylesters oder Äthylesters der 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) mit alkoh. Ammoniak (B., A.). — Nadeln. Rötet sich bei 240° und schmilzt bei 274° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Oxymethyl-3-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-[α-propionsäure]-(2) $C_{12}H_{13}O_4N_3$ =

$$\begin{matrix} OC & \text{———————} & N \\ | & & \| \\ HO\cdot CH_2\cdot N\cdot N[CH(CH_3)\cdot CO_2H] & \cdot & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

. *B.* Beim Behandeln von 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) mit heißer 40%iger Formaldehyd-Lösung (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1527). — Platten mit 1 H_2O. Schmilzt bei 242° unter Abspaltung von Formaldehyd.

3-[3-Nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **5-Oxy-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_8H_6O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC & — & NH \\ | & & | \\ HN\cdot N:C & \cdot & C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & = & N \\ | & & | \\ HN\cdot N:C & \cdot & C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit Azodicarbonamid und Eisenchlorür in Alkohol im Rohr auf 130—135° (Young, Witham, *Soc.* **77**, 229). Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzal]-semicarbazid mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung auf 130—140° (Y., W.). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Eisessig). F: 304°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen und warmer Kaliumcarbonat-Lösung. Leicht löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — $AgC_8H_5O_3N_4$. Goldgelber Niederschlag. Wird beim Trocknen braun. — $Ag_2C_8H_4O_3N_4$. Hellgelber Niederschlag. Wird beim Trocknen gelblichrot.

1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Methyl-5-oxy-3-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_9H_8O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC & — & NH \\ | & & | \\ CH_3\cdot N\cdot N:C & \cdot & C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & = & N \\ | & & | \\ CH_3\cdot N\cdot N:C & \cdot & C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-1-[3-nitro-benzal]-semicarbazid mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung bei 100° (Young, Oates, *Soc.* **79**, 667). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 285—285,5°. Löslich in verd. Ammoniak mit gelber, in Natronlauge mit roter Farbe. — $AgC_9H_7O_3N_4$. Gelbe Fällung.

1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC & ——— & N \\ | & & \| \\ HN\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & ——— & N \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 1-Phenyl-semicarbazid und Ferrichlorid in alkoh. Lösung (Young, Annable, *Soc.* **71**, 209). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: ca. 275—278° (Zers.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen 0,034 g Substanz. Löslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und warmen verdünnten Alkalicarbonat-Lösungen. Beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure oder Alkalilauge. — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht 3-Nitro-benzoesäure. Gibt bei der Reduktion mit Eisen und konz. Salzsäure 1-Phenyl-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3). — $AgC_{14}H_9O_3N_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Amorpher Niederschlag. Wird in feuchtem Zustand am Licht rasch rot. Leicht löslich in überschüssigem Ammoniak.

1-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{matrix} OC & ——— & N \\ | & & \| \\ HN\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & ——— & N \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5) & \cdot & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Young, Annable, *Soc.* **71**, 205). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 256—260° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Die ammoniakalische Lösung ist tiefrot. Leicht löslich in Alkalilaugen und warmen Alkalicarbonat-Lösungen. — Bei der Oxydation mit siedender Salpetersäure entsteht 4-Nitro-benzoesäure. — $AgC_{14}H_9O_3N_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in überschüssigem Ammoniak.

3-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **5-Mercapto-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_8H_7N_3S$ = $\begin{matrix} SC & — & NH \\ | & & | \\ HN\cdot N:C & \cdot & C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HS\cdot C & — & NH \\ \| & & | \\ N\cdot N:C & \cdot & C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. Fromm, *A.* **447** [1926], 275, 296, 303. — *B.* Bei der Oxydation von Benzalthiosemicarbazid mit Eisenchlorid in Wasser bei 80—90° (Young, Eyre, *Soc.* **79**, 57). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 222—223° (Y., Ey.). Leicht löslich in verd. Säuren (Y., Ey.). — $C_8H_7N_3S + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 213—214° (Y., Ey.).

1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **1-Methyl-5-mercapto-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3S = \begin{array}{l} SC\text{——}NH \\ CH_3\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{==}N \\ CH_3\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 59). — Öl. — Hydrochlorid. F: 218—219°. — Hydrojodid. Prismen. F: 245—246°. — $2C_9H_9N_3S + 2HCl + PtCl_4$. F: 217—218°.

4-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **4-Methyl-5-mercapto-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_9H_9N_3S = \begin{array}{l} SC\text{——}N\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{——}N\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (Bd. IX, S. 327) auf den Schmelzpunkt (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 668). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 163—164°.

1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **5-Mercapto-1.3-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}N_3S = \begin{array}{l} SC\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{==}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Benzoyl-isothiocyanat (Bd. IX, S. 222) und Phenylhydrazin in Äther, neben anderen Produkten (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 368). Beim Schmelzen von Benzoyl-isothiocyanat mit β-Formyl-phenylhydrazin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Natronlauge (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 268). — Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: ca. 248—249°.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(3) bezw. **3-Mercapto-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}N_3S = \begin{array}{l} SC\text{————}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{————}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-benzylester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 263). Aus Benzoyl-isothiocyanat und Phenylhydrazin in Äther, neben anderen Produkten (JOHNSON, MENGE, *Am.* **32**, 368). Aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid, Benzaldehyd und Eisenchlorid (WH., BEA.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-benzoyl-thiosemicarbazid (Bd. XV, S. 297) über den Schmelzpunkt (WH., BEA.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—187,5° (WH., BEA.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen (WH., BEA.). Beständig gegen siedende konzentrierte Kalilauge (WH., BEA.). — Natriumsalz. Leicht löslich in Alkohol (WH., BEA.).

3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **5-Mercapto-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{11}N_3S = \begin{array}{l} SC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Neben wenig 2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolon-(5)-phenylimid beim Erwärmen von 4-Phenyl-thiosemicarbazid (Bd. XII, S. 412) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (PULVERMACHER, *B.* **27**, 622; vgl. MARCKWALD, BOTT, *B.* **29**, 2914). Aus 4-Phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (M., B., *B.* **29**, 2915, 2917). — Nadeln (aus Alkohol). F: 281° (P.), 287° (M., Priv.-Mitt.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol; löslich in verd. Natronlauge (M., B.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazol (S. 69) (M., B.).

1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{20}H_{15}N_3S = \begin{array}{l} SC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89** [1914], 314, 323. — *B.* Beim Erhitzen von Benzalphenylhydrazin mit Phenylsenföl im Rohr auf 175—180° (VAHLE, *B.* **27**, 1514; B., Priv.-Mitt.). Bei der Oxydation von 2.4-Diphenyl-1-benzal-thiosemicarbazid mit Eisenchlorid in Alkohol (B., HOLZMANN, *B.* **34**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (B., H.), 189—190° (B., SCH.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Ligroin, sehr leicht in Benzol und Chloroform (B., H.). Indifferent gegen Säuren und Alkalien (B., H.).

1-p-Tolyl-5-phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) bezw. **1-p-Tolyl-3-mercapto-5-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{13}N_3S = \begin{array}{l} SC\text{————}N \\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{————}N \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von p-Tolylhydrazin auf N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-propylester (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 267). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 170—171°.

4-Acetyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. **4-Acetyl-5-mercapto-3-phenyl-1.2.4-triazol** $C_{10}H_9ON_3S = \begin{array}{l} SC\text{——}N\cdot CO\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HS\cdot C\text{——}N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) und Essigsäureanhydrid (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 58). — Nadeln (aus

Alkohol). F: 276°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in siedendem Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen. — $AgC_{10}H_8ON_3S$. Niederschlag.

1 - Methyl - 4 - acetyl - 3 - phenyl - 1.2.4 - triazolthion - (5) $C_{11}H_{11}ON_3S$ = $SC—N \cdot CO \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot N \cdot N:C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) und Essigsäureanhydrid (YOUNG, EYRE, *Soc.* **79**, 59). Beim Erhitzen der Silberverbindung des 4-Acetyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthions-(5) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (Y., EY.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

3. ***4-Oxo-6-methyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]*** bezw. ***4-Oxy-6-methyl-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_8H_7ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-5-methyl-indazol (Bd. XXIV, S. 126) mit 2,6%igem Wasserstoffperoxyd und Natriumcarbonat (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *B.* **31**, 2637; *A.* **305**, 370). — Nadeln. F: 228°.

I. CH_3·[Benzolring]·CO·NH·N=N (Ring)   II. CH_3·[Benzolring]·C(OH):N·N:N (Ring)

4. ***4-Oxo-7-methyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]*** bezw. ***4-Oxy-7-methyl-[benzo-1.2.3-triazin]*** $C_8H_7ON_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2-Amino-p-toluylsäure-amid und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (NIEMENTOWSKI, *B.* **21**, 1538). — Nadeln. F: 226° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Chloroform, schwerer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Alkalilaugen. Leicht löslich in konz. Salzsäure.

III. CH_3·[Benzolring]·CO·NH·N=N (Ring)   IV. CH_3·[Benzolring]·C(OH):N·N:N (Ring)

5. ***3-Oxo-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]*** $C_8H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3·[Benzolring]·N=·CO·NH·N= (Ring)

2-p-Tolyl-3-oxo-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{15}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {N \cdot CO \atop N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol (Bd. XVI, S. 351) und Phosgen in Benzol + Toluol (BUSCH, *B.* **32**, 2968). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot. — Liefert beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Zinkstaub + Eisessig oder mit Zinn + Salzsäure 2-p-Tolyl-3-oxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 160). Gibt bei kurzem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge [2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-urethan (Bd. XVI, S. 352). Beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak erhält man [2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-harnstoff. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100°. Beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 130° bildet sich N-Phenyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-harnstoff. — $C_{15}H_{13}ON_3 + HCl$. Bordeauxrote Blättchen. F: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

2-p-Tolyl-3-phenylimino-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {N \cdot C:N \cdot C_6H_5 \atop N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff (Bd. XVI, S. 353) beim Erwärmen mit Eisessig oder beim Behandeln mit fein verteiltem Quecksilberoxyd in Benzol (BUSCH, *B.* **32**, 2963, 2964). — Blauschwarze Blättchen oder Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 127,5°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen zeigen eine dunkelblaue Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Weinrot umschlägt. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Benzol 2-p-Tolyl-3-phenylimino-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] (S. 160). — $2C_{21}H_{18}N_4 + 3HCl$. Braunrote Nadeln. F: 98°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{21}H_{18}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen. Schmilzt oberhalb 260°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Pikrat $C_{21}H_{18}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelblaue Nadeln. Färbt sich gegen 180° grün und schmilzt bei 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser.

2-p-Tolyl-3-[3-nitro-phenylimino]-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{17}O_2N_5 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {N \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \atop N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905 I**, 1104). — Dunkelgrüne Nadeln. Sintert bei 185—190° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Chloroform.

2-p-Tolyl-3-o-tolylimino-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{22}H_{20}N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{N\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104). — Blauschwarze Nadeln (aus Äther-Petroläther). F: 167°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther mit blauer Farbe. Die Lösungen der Salze sind rot.

2-p-Tolyl-3-p-tolylimino-7-methyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{22}H_{20}N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{N\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, *B.* **32**, 2967). — Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol. Die blauen Lösungen werden auf Zusatz von Säuren weinrot. — $2C_{22}H_{20}N_4 + 3HCl$. Dunkelbordeauxrote Nadeln. F: 103°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{22}H_{20}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{22}H_{20}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Violettblaue Nadeln. Beginnt bei 175° sich zu zersetzen und schmilzt bei 216°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-α-pyridyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-α-Pyridyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_8H_7ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. desmotrope Oxy-Formen.

I. H_2C——$C\cdot C_5H_4N$ / $OC\cdot NH\cdot N$ II. HC═$C\cdot C_5H_4N$ / $OC\cdot NH\cdot NH$

1-Phenyl-3-α-pyridyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{11}ON_3$ = H_2C——$C\cdot C_5H_4N$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Erhitzen von α-Pyridoylessigsäureäthylester (Bd. XXII, S. 305) mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (PINNER, *B.* **34**, 4239). — Krystalle (aus Benzol). F: 179°.

7. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-γ-pyridyl-pyrazolin, 3(bezw. 5)-γ-Pyridyl-pyrazolon-(5 bezw. 3)*** $C_8H_7ON_3$, Formel III bezw. IV, bezw. desmotrope Oxy-Formen.

III. H_2C——$C\cdot C_5H_4N$ / $OC\cdot NH\cdot N$ IV. HC═$C\cdot C_5H_4N$ / $OC\cdot NH\cdot NH$

1-Phenyl-3-γ-pyridyl-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{11}ON_3$ = H_2C——$C\cdot C_5H_4N$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Pyridoylessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zum Sieden (PINNER, *B.* **34**, 4250). — Krystalle (aus Methanol). F: 215°.

8. ***6-Oxo-3-methyl-1.6-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin]***[1], ***3-Methyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(6)]***[1] $C_8H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel.

1-Phenyl-6-oxo-3-methyl-1.6-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin], 1-Phenyl-3-methyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(6)] $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Acetylnicotinsäure und salzsaurem Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung (ROSENHEIM, TAFEL, *B.* **26**, 1512). — Nadeln (aus Wasser). F: 121° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Äther und Eisessig, ziemlich schwer in heißem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

9. ***4-Oxo-2-methyl-3.4-dihydro-copazolin*** bezw. ***4-Oxy-2-methyl-copazolin*** $C_8H_7ON_3$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) mit Acetamid auf 210° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2840). — Nadeln (aus Wasser). F: 288°. Sublimierbar. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

10. ***3-Hydrazi-oxindol*** $C_8H_7ON_3$ = $C_6H_4<^{C<^{HN-NH}}_{NH>CO}$. Vgl. hierzu Isatin-β-hydrazon, Bd. XXI, S. 444.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_9ON_3$.

1. *5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-benzyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Benzyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)* $C_9H_9ON_3$ = OC——NH / HN·N:C·CH₂·C₆H₅ bezw. OC——N / HN·NH·C·CH₂·C₆H₅.

1-Phenyl-3-benzyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-5-oxy-3-benzyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}ON_3$ = OC——NH / C_6H_5·N·N:C·CH_2·C_6H_5 bezw. HO·C══N / C_6H_5·N·N:C·CH_2·C_6H_5 bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus β-Phenacetyl-phenylhydrazin und Carbamidsäurechlorid in trocknem Benzol auf dem Wasserbad (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 244). — Blättchen (aus Alkohol). F: 187—189°. Beständig gegen Säuren und Alkalilaugen.

2. *5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-m-tolyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-m-Tolyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)* $C_9H_9ON_3$ = OC——NH / HN·N:C·C_6H_4·CH_3 bezw. OC——N / HN·NH·C·C_6H_4·CH_3.

1-Phenyl-5-m-tolyl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. 1-Phenyl-3-oxy-5-m-tolyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{13}ON_3$ = OC——N / HN·N(C_6H_5)·C·C_6H_4·CH_3 bezw. HO·C——N / N·N(C_6H_5)·C·C_6H_4·CH_3. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von 1-Phenyl-semicarbazid und m-Toluylaldehyd mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* **71**, 213). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 256°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in kochendem Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen und siedender Kaliumcarbonat-Lösung. Löslich in Ammoniak mit rotbrauner Farbe. — $AgC_{15}H_{12}ON_3 + H_2O$ (im Vakuum). Krystalle (aus verd. Ammoniak). Die frisch gefällte, feuchte Substanz färbt sich am Licht rot.

3. *4-Oxo-6.8-dimethyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] bezw. 4-Oxy-6.8-dimethyl-[benzo-1.2.3-triazin]* $C_9H_9ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-5.7-dimethyl-indazol (Bd. XXIV, S. 132) mit 2,5%igem Wasserstoffperoxyd und Soda auf 60—70° (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *B.* **31**, 2637; *A.* **305**, 333). — Nadeln (aus Benzol). F: 219—220° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge und Ammoniak. — Gibt beim Erwärmen mit α-Naphthylamin in Eisessig eine violettrote Färbung. Beim Schmelzen mit Resorcin entsteht eine intensiv rote Färbung.

I. CH_3, CO, NH, N═N, CH_3 II. OH, CH_3, N, N, N, CH_3

4. 5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-β-phenäthyl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-β-Phenäthyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3) $C_{10}H_{11}ON_3$ = OC——NH / HN·N:C·CH₂·CH₂·C₆H₅ bezw. OC——N / HN·NH·C·CH₂·CH₂·C₆H₅.

1-Phenyl-3-β-phenäthyl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-5-oxy-3-β-phenäthyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{15}ON_3$ = OC——NH / C_6H_5·N·N:C·CH_2·CH_2·C_6H_5 bezw. HO·C══N / C_6H_5·N·N:C·CH_2·CH_2·C_6H_5 bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Hydrozimtsäure-phenylhydrazid mit Carbamidsäurechlorid in Benzol (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1102). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in siedendem Wasser und Benzol, schwer in Ligroin. Leicht löslich in warmem Ammoniak. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid orangerot.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON_3$.

1. **3-Diazo-oxindol, Isatin-β-diazid** $C_8H_5ON_3 = C_6H_4 < \overset{C < \overset{N}{\underset{N}{|}}}{NH} > CO$ bezw. $C_6H_4 < \overset{C(:N:N)}{NH} > CO$ s. Bd. XXI, S. 445; vgl. dazu auch Bd. XXIII, S. 25 Anm.

2. Oxo-Verbindungen $C_9H_7ON_3$.

1. ***3-Oxo-5-phenyl-dihydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3-Oxy-5-phenyl-1.2.4-triazin*** $C_9H_7ON_3 = N < \overset{CO \text{---} NH}{C(C_6H_5)\cdot CH} > N$ bezw. $N < \overset{C(OH) = N}{C(C_6H_5)\cdot CH} > N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Acetophenon-azo-formamid (Bd. VII, S. 673) mit Natronlauge oder konz. Kaliumcarbonat-Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 152). Aus 3-Chlor-5-phenyl-1.2.4-triazin beim Kochen mit verd. Kaliumcarbonat-Lösung (W., LINDENHAYN, *B.* **36**, 4127). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 234° (W.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Chloroform; leicht löslich in konz. Salzsäure, löslich in überschüssiger Soda-Lösung (W.).

3-Thion-5-phenyl-dihydro-1.2.4-triazin bezw. **3-Mercapto-5-phenyl-1.2.4-triazin** $C_9H_7N_3S = N < \overset{CS \text{---} NH}{C(C_6H_5)\cdot CH} > N$ bezw. $N < \overset{C(SH) = N}{C(C_6H_5)\cdot CH} > N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Acetophenon-azo-thioformamid (Bd. VII, S. 673) mit Kaliumcarbonat-Lösung (WOLFF, LINDENHAYN, *B.* **36**, 4128). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe, wird aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt; löslich in Alkalicarbonaten unter Bildung hellgelber Salze. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salpetersäure Bis-[5-phenyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid (S. 116).

2. ***5(bezw. 4)-Oxo-4(bezw. 5)-benzal-1.2.3-triazolin, 4(bezw. 5)-Benzal-1.2.3-triazolon-(5 bezw. 4)*** $C_9H_7ON_3 = \begin{matrix} OC \text{---} C:CH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC \text{---} C:CH\cdot C_6H_5 \\ N \text{---} N \\ NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC \text{---} C:CH\cdot C_6H_5 \\ N:N\cdot NH \end{matrix}$.

2-Phenyl-4-benzal-1.2.3-triazolon-(5) $C_{15}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} OC \text{---} C:CH\cdot C_6H_5 \\ N \text{---} N \\ N(C_6H_5) \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf den Äthylester des inakt. Zimtsäuredibromids, auf α-Brom-zimtsäureäthylester oder auf β-[α-Brom-cinnamoyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 263) (RUHEMANN, *Soc.* **61**, 280, 281, 282). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure die Verbindung $C_{24}H_{18}O_2N_4$.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_2N_4$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4-benzal-1.2.3-triazolon-(5) mit Zinn und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung (RUHEMANN, *Soc.* **61**, 285). Entsteht auch, wenn man auf den Äthylester des inakt. Zimtsäuredibromids, auf α-Brom-zimtsäureäthylester oder auf β-[α-Brom-cinnamoyl]-phenylhydrazin Phenylhydrazin einwirken läßt, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ansäuert, vom entstandenen 2-Phenyl-4-benzal-1.2.3-triazolon-(5) abfiltriert und in das Filtrat Luft einleitet (R.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 248°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol, Ligroin und Aceton, schwer in kochendem Eisessig; die Lösungen sind rot. Löst sich in alkoh. Alkalilauge mit dunkelvioletter Farbe.

3. ***3-Acetyl-[benzo-1.2.4-triazin]*** $C_9H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon (Bd. XVI, S. 28) mit konz. Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3540; B., DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 231). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 121,5—122,5°. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin; löslich in konz. Mineralsäuren, aus denen es durch Wasser wieder gefällt wird. — Liefert mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure eine farblose Base (Prismen; F: 165°) (B., DE GR.).

[Formel: Benzo-1.2.4-triazin-Ring mit N, N, N und $\cdot CO\cdot CH_3$]

Phenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5 = N_3C_7H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Ketons mit Phenylhydrazin in Alkohol (BAMBERGER, DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 233). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Äther, sehr schwer in kaltem Alkohol und in Ligroin, leicht in heißem Aceton, Benzol und in Chloroform. Löst sich in Äther und Ligroin mit hellgelber, in Aceton und Benzol mit orangeroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe, die auf Zusatz von Dichromat oder Eisenchlorid in Blau übergeht.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON_3$.

1. ***6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-dihydro-1.3.5-triazin*** $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5\cdot C{<}^{N:C(CH_3)}_{N\cdot CO}{>}NH$.

6-Phenylimino-2-methyl-1.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin $C_{22}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot C{<}^{N\text{===}C(CH_3)}_{N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{>}N\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 452.

2. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-benzoyl-1.2.3-triazol*** $C_{10}H_9ON_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C\text{===}C\cdot CH_3$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C\text{===}C\cdot CH_3$ / $N:N\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Oxy-5-methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol, 5-Methyl-4-benzoyl-azimidol $C_{10}H_9O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C\text{===}C\cdot CH_3$ / $N:N\cdot N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Methyl-4-benzoyl-1.2.3-oxdiazol (Syst. No. 4549) und Hydroxylamin in verd. Alkohol (WOLFF, *A.* **325**, 166). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 180° und zersetzt sich bei 190° unter Bräunung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Soda-Lösung und heißer konzentrierter Salzsäure. Färbt sich in wäßriger Lösung mit Ferrichlorid violett. — Silbersalz. Krystallinisch. Verpufft beim Erhitzen.

3. ***5(bezw. 3)-Oxo-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazolin, 3(bezw. 5)-Styryl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3)*** oder ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazol*** $C_{10}H_9ON_3$ = $OC\text{—}NH$ / $HN\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $OC\text{—}N$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ oder

$HO\cdot C\text{===}N$ / $HN\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C\text{—}N$ / $N\cdot NH\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw.

$HO\cdot C\text{—}NH$ / $N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldehyd-semicarbazon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 189) mit Ferrichlorid in Alkohol im Rohr auf 135—140° (YOUNG, WITHAM, *Soc.* **77**, 230). — Mikroskopische Platten (aus Eisessig). F: 311—312°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 5(bezw. 3)-Acetoxy-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazol (S. 116) und N-Acetyl-[5(bezw. 3)-acetoxy-3(bezw. 5)-styryl-1.2.4-triazol] (S. 116). — $AgC_{10}H_8ON_3$. Blaßgelber Niederschlag. Färbt sich beim Trocknen bei 100° etwas dunkel. — $Ag_2C_{10}H_7ON_3$. Gelber Niederschlag. Färbt sich beim Trocknen bei 100° etwas dunkel.

1-Methyl-3-styryl-1.2.4-triazolon-(5) bezw. **1-Methyl-5-oxy-3-styryl-1.2.4-triazol** $C_{11}H_{11}ON_3$ = $OC\text{—}NH$ / $CH_3\cdot N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C\text{===}N$ / $CH_3\cdot N\cdot N:C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Zimtaldehyd-[2-methyl-semicarbazon] beim Erhitzen mit Eisenchlorid in 70%igem Alkohol auf 100° (YOUNG, OATES, *Soc.* **79**, 666). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in anderen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat 1-Methyl-5-acetoxy-3-styryl-1.2.4-triazol (S. 116). — $AgC_{11}H_{10}ON_3$. Blaßgelber Niederschlag.

1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-styryl-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{13}ON_3$ = $OC\text{—}N$ / $HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C\text{—}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-semicarbazid mit Zimtaldehyd und Eisenchlorid in Alkohol (YOUNG,

Annable, *Soc.* **71**, 215). Aus 1-Phenyl-1-cinnamoyl-semicarbazid beim Schütteln mit sehr verd. Kalilauge (Widman, *B.* **29**, 1952). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 284° (Y., A.), 287° (W.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und warmer Kaliumcarbonat-Lösung (Y., A.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Benzoesäure, 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3) (S. 139) und die (nur in Form ihrer Salze beständige) 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-carbonsäure-(5), die beim Ansäuern der Lösung unter Kohlendioxyd-Abspaltung 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3) liefert (Y., *Soc.* **71**, 311; W.). — $NaC_{16}H_{12}ON_3 + 3^1/_2H_2O$. Schwach grüngelb fluorescierende Nadeln (W.). — $AgC_{16}H_{12}ON_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (Y., A.).

5-Styryl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) bezw. α-[3-Oxy-5-styryl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure $C_{13}H_{13}O_3N_3$ = OC——N / HN·N[CH(CH₃)·CO₂H]·C·CH:CH·C₆H₅ bezw. HO·C——N / N·N[CH(CH₃)·CO₂H]·C·CH:CH·C₆H₅. *B.* Beim Erwärmen von 1-Cinnamoyl-semicarbazid-[α-propionsäure-äthylester]-(1) oder 1-Cinnamoyl-semicarbazid-[α-propionitril]-(1) (Bd. IX, S. 591) mit 10%iger Kalilauge (Bailey, Acree, *B.* **33**, 1531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242—243° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf 100° entsteht α-[3-Acetoxy-5-styryl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure (S. 116). Gibt mit äther. Diazomethan-Lösung α-[3-Methoxy-5-styryl-1.2.4-triazolyl-(1)]-propionsäure-methylester (S. 116). Färbt sich mit Eisenchlorid tiefrot. — $C_{13}H_{13}O_3N_3 + HCl$. Prismen (aus alkoh. Salzsäure). Spaltet sehr leicht Salzsäure ab. — $NH_4C_{13}H_{12}O_3N_3$. Hygroskopische Blättchen. Gibt bei 135° Ammoniak ab und zersetzt sich völlig bei etwa 200°.

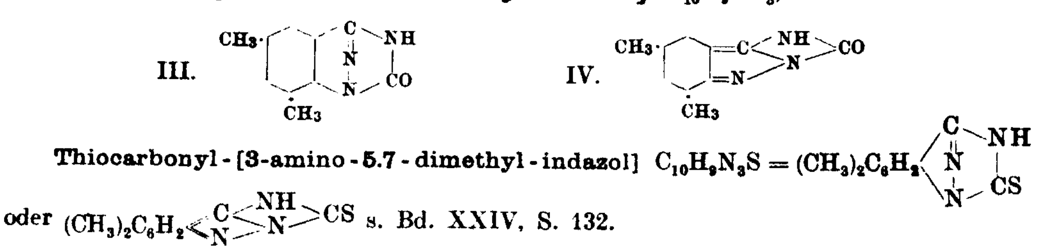
4. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-benzoyl-1.2.4-triazol*** $C_{10}H_9ON_3$ = C₆H₅·CO·C═N / HN·N:C·CH₃ bezw. C₆H₅·CO·C——N / N·NH·C·CH₃ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Phenyl-5-methyl-3-benzoyl-1.2.4-triazol $C_{16}H_{13}ON_3$ = C₆H₅·CO·C——N / N·N(C₆H₅)·C·CH₃. *B.* Bei längerem Erwärmen von ω-Amino-ω-phenylhydrazono-acetophenon (Bd. XV, S. 351) oder von ω-Acetamino-ω-phenylhydrazono-acetophenon mit Acetanhydrid (Bamberger, Witter, *B.* **26**, 2789). — Nadeln. F: 55,5°. Schwer löslich in Ligroin und Wasser, leicht in Äther, Eisessig, Benzol und Toluol.

5. ***6-Oxo-2-methyl-4-α-pyridyl-dihydropyrimidin, 2-Methyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-2-methyl-4-α-pyridyl-pyrimidin*** $C_{10}H_9ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Acetamidin auf das Natriumsalz des α-Pyridoylessigesters (Bd. XXII, S. 305) in Wasser (Pinner, *B.* **34**, 4244). — Nadeln (aus Alkohol). F: 270°. Leicht löslich in Alkohol. — $AgC_{10}H_8ON_3$. Niederschlag.

I. HC<C(C₅H₄N)——N / CO·NH>C·CH₃ II. HC<C(C₅H₄N)——N / C(OH):N>C·CH₃

6. ***Carbonyl-[3-amino-5.7-dimethyl-indazol]*** $C_{10}H_9ON_3$, Formel III oder IV.



Thiocarbonyl-[3-amino-5.7-dimethyl-indazol] $C_{10}H_9N_3S$ = $(CH_3)_2C_6H_2$<C(—NH—CS)N—N> oder $(CH_3)_2C_6H_2$<C<NH>CS / N—N> s. Bd. XXIV, S. 132.

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_3$.

1. 1-Oxo-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Oxo-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin $C_{10}H_7ON_3$, Formel I.

1-Thion-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Thion-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin bezw. **1-Mercapto-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Mercapto-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Naphtriazolylmercaptan") $C_{10}H_7N_3S$. Formel II bezw. III. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-1-[chinolyl-(2)]-thiosemicarbazid auf 150° (MARCKWALD, MEYER, *B.* 33, 1888). — Krystalle (aus Alkohol). F: 261°. Sehr schwer löslich. Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad das Nitrat des 2.3-Diaza-6.7-benzo-pyrrocolins (S. 76).

2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9ON_3$.

1. *3-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]*[1]) $C_{11}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel.

2-Phenyl-3-imino-1.2.3.4-tetrahydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{17}H_{14}N_4 = C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}NH\cdot C:NH\\ NH\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-imino-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] (S. 182) bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure, mit Zink und Salzsäure oder bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in Salzsäure (PIERRON, *A. ch.* [8] 15, 249). — Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser. — Wird an der Luft sofort unter Braunfärbung oxydiert. — $C_{17}H_{14}N_4 + HCl$. Farblose bis hellgelbe Prismen. Bräunt sich bei 190° und schmilzt bei 242—245°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Färbt sich an der Luft allmählich braun. Reduziert Silbersalze in saurer Lösung zu metallischem Silber.

2. ***1-Oxo-5-methyl-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Oxo-5-methyl-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin*** $C_{11}H_9ON_3$, Formel IV.

1-Thion-5-methyl-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Thion-5-methyl-1.2-dihydro-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin bezw. **1-Mercapto-5-methyl-2.3-diaza-6.7-benzo-pyrrocolin, 1-Mercapto-5-methyl-2.3-diaza-6.7-benzo-indolizin** („Methylnaphtriazolylmercaptan") $C_{11}H_9N_3S$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-1-[4-methyl-chinolyl-(2)]-thiosemicarbazid (Bd. XXII, S. 566) auf ca. 180° (MARCKWALD, CHAIN, *B.* 33, 1897). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern gegen 280°. Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Löslich in sehr verd. Natronlauge.

3. ***2'-Oxo-5-methyl-1'.2'-dihydro-[chinolino-4'.3':3.4-pyrazol]***[1]) $C_{11}H_9ON_3$, Formel VII bezw. VIII.

2-Phenyl-2'-oxo-5-methyl-1'.2'-dihydro-[chinolino-4'.3':3.4-pyrazol] $C_{17}H_{13}ON_3$, Formel IX, ist desmotrop mit 2-Phenyl-2'-oxy-5-methyl-[chinolino-4'.3':3.4-pyrazol], S. 117.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON_3$.

Oxo-Verbindungen $C_{11}H_7ON_3$.

1. *3-Oxo-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]*[1]) $C_{11}H_7ON_3$, s. nebenstehehende Formel.

2-Phenyl-3-oxo-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{17}H_{11}ON_3$ = $C_{10}H_6\langle{N\cdot CO \atop N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und Phosgen (BUSCH, *B.* **32**, 2971). Bei längerem Erhitzen von 1 Mol 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit 2 Mol Phenylisocyanat in Benzol auf 150°, neben anderen Verbindungen (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 503). Aus [1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-urethan beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (B.). Beim Kochen von 2-Phenyl-3-imino-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, mit 90%iger Essigsäure oder mit Benzoylchlorid (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 246). — Gelbe Nadeln (aus Essigester oder Eisessig + Alkohol). F: 252° (G., R.), 255° (B.; P.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol, Äther und Essigester (B.). Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (G., R.). — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (B.; P.) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° (G., R.).

2-Phenyl-3-imino-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{17}H_{12}N_4$ = $C_{10}H_6\langle{N\cdot C:NH \atop N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus dem Alkalisalz des β-Naphthyl-cyanamids und Benzoldiazoniumchlorid (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 225, 239, 241). Beim Kochen von Bromcyan mit 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) in Alkohol (P., *A. ch.* [8] **15**, 241, 243). — Hygroskopische, rotviolette Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 160°. Sehr schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe, leichter in Benzol und Äther, löslich in Alkohol mit braunroter Farbe; löslich in Säuren mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit karmesinroter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure oder mit Zink und Salzsäure oder bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in Salzsäure 2-Phenyl-3-imino-1.2.3.4-tetrahydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]. Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, mit 90%iger Essigsäure oder mit Benzoylchlorid entsteht 2-Phenyl-3-oxo-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] (s. o.). — Färbt Seide im wäßr. Bade gelbbraun. — $C_{17}H_{12}N_4$ + HCl. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol + Äther). Bräunt sich bei ca. 185° und schmilzt unter Schwarzfärbung bei ca. 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{17}H_{12}N_4 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2-Phenyl-3-phenylimino-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{23}H_{16}N_4$ = $C_{10}H_6\langle{N\cdot C:N\cdot C_6H_5 \atop N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit Phenylsenföl in Benzol in Gegenwart von Quecksilberoxyd (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104). — Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. — $C_{23}H_{16}N_4$ + HCl. Rote Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 248°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{23}H_{16}N_4 + HNO_3$. Orangerote Nadeln. F: 168°. Schwer löslich in Wasser.

2. *3-Oxo-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)]*[1]) $C_{11}H_7ON_3$, Formel I.

2-Phenyl-4'-brom-3-phenylimino-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)][1]) $C_{23}H_{15}N_4Br$, Formel II. *B.* Bei mehrwöchiger Einw. von Phenylsenföl auf 2-Benzolazo-4-brom-naphthylamin-(1) in Alkohol (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104). — Blaue Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 180°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

---

1) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON_3$.

1. 3-Oxo-6-phenyl-2.3-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin][1]), 6-Phenyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)][1]) $C_{13}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Benzoyl-picolinsäure mit Hydrazinhydrat in verd. Kalilauge (JEITELES, *M.* **22**, 843). — Schuppen (aus Wasser). F: 236°. Löslich in verd. Alkohol und heißem Wasser. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 210—211°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Nadeln (aus Salzsäure).

2-Methyl-6-phenyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)] $C_{14}H_{11}ON_3 = NC_5H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\CO——N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (JEITELES, *M.* **22**, 845). — Nadeln. F: 173—175°.

2-Äthyl-6-phenyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)] $C_{15}H_{13}ON_3 = NC_5H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\CO——N\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 6-Phenyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)] (s. o.) mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JEITELES, *M.* **22**, 845). — Nadeln (aus Wasser). F: 164°.

2.6-Diphenyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)] $C_{19}H_{13}ON_3 = NC_5H_3<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\CO——N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Benzoyl-picolinsäure mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (JEITELES, *M.* **17**, 525). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 233—235°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

2. 3-Oxo-6-p-tolyl-2.3-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin][1]), 6-p-Tolyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)][1]) $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel.

2-Phenyl-6-p-tolyl-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazon-(3)] $C_{20}H_{15}ON_3 = NC_5H_3<\begin{matrix}C(C_6H_4\cdot CH_3):N\\CO——N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 3-p-Toluyl-pyridin-carbonsäure-(2) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (JUST, *M.* **18**, 456). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 247°. Schwer löslich in Äther und Wasser, löslich in Benzol. — $C_{20}H_{15}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

3. 3-Oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{15}H_{13}ON_3 = HN<\begin{matrix}CO———NH\\CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}>N$. *B.* Neben Benzil und 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin (S. 185) beim Kochen von Benzoinsemicarbazon mit Eisessig und wenig verd. Salzsäure (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 283). Aus 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin bei der Reduktion mit Zink und siedendem Alkohol-Eisessig (B., *B.* **38**, 1418; B., ST., *A.* **339**, 281). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 275—276° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Alkohol und Pyridin, unlöslich in den übrigen üblichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) (B., ST., *A.* **339**, 293).

2-Methyl-3-oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{16}H_{15}ON_3 = HN<\begin{matrix}CO———N(CH_3)\\CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}>N$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-3-oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin (S. 186) mit Zink und siedendem Alkohol-Eisessig (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 285). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Aceton.

2.4-Diacetyl-3-oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{19}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}CO—N(CO\cdot CH_3)\\CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}>N$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin mit Acetanhydrid (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2.4-Dibenzoyl-3-oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{29}H_{21}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}CO—N(CO\cdot C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}>N$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin mit Benzoylchlorid in Pyridin-Chloroform auf dem Wasserbad (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 284). — Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 188—189° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, kaum in Wasser, Ligroin und Äther.

4. 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin

$C_{21}H_{25}ON_3$ = $HN<\begin{matrix}CO—NH\\CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\end{matrix}>N$. *B.* Beim Kochen von Cuminoin (Bd. VIII, S. 187) mit salzsaurem Semicarbazid in Essigsäure (BITLZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 291). Aus 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin (S. 188) bei der Reduktion mit Zink und siedendem Alkohol-Eisessig (B., St.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 255—256° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

2.4-Diacetyl-3-oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{25}H_{29}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}CO—N(CO\cdot CH_3)\\CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\end{matrix}>N$. *B.* Beim Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Acetanhydrid (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 291). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 123° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in Aceton, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

2.4-Dibenzoyl-3-oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{35}H_{33}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<\begin{matrix}CO—N(CO\cdot C_6H_5)\\CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\end{matrix}>N$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 292). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 188° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser.

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON_3$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_9ON_3$.

1. *3-Benzoyl-[benzo-1.2.4-triazin]* $C_{14}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Formazylphenylketon (Bd. XVI, S. 29) mit verd. Schwefelsäure (1 Teil konz. Schwefelsäure + 1 Teil Wasser) auf dem Wasserbad, bis die rotviolette Farbe in Braun umgeschlagen ist (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2788; *J. pr.* [2] **65**, 146). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 114°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol; löslich in konz. Mineralsäuren.

(Formel: N, N, N, $CO\cdot C_6H_5$)

Phenylhydrazon $C_{20}H_{15}N_5$ = $N_3C_7H_4\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der Komponenten in Alkohol (BAMBERGER, WITTER, *J. pr.* [2] **65**, 146; *B.* **26**, 2789). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 185°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Essigester, Chloroform und heißem Äther.

2. *4'-Oxo-4'.5'-dihydro-[pyrrocolino-6'.7':2.3-chinoxalin]*[1], *4'-Oxo-4'.5'-dihydro-[indolizino-6'.7':2.3-chinoxalin]*[1] $C_{14}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid der [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure (Bd. XXI, S. 564) und o-Phenylendiamin in heißem Alkohol oder Essigsäure (ANGELI, *B.* **23**, 2155). — Rotgelbes Krystallpulver (aus Xylol). Schwärzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Löslich in siedendem Xylol, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform mit grüner Fluorescenz. Löslich in Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. —

(Formel: N, N, CH_2, CO, N, C, CH, HC, CH)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3 und Ergw. Bd. XX/XXII, S. 120.

Gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure eine gelbe Lösung, die an der Luft wieder rot wird. Liefert mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung eine Benzoylverbindung [gelbe Nadeln; F: 166° (Zers.); löslich in Benzol und Chloroform mit grüner Fluorescenz].

3. ***Carbonyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{14}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Chlorameisensäureäthylester oder mit Phosgen oder besser mit Harnstoff (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1486). Aus Methenyl-, Äthylmethenyl- oder Phenäthenyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol] bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (N.). — Krystalle (aus Phenylhydrazin), Krystalle mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Gibt bei 104° den Krystalleisessig ab und schmilzt bei 334°. Ist unter geringer Zersetzung destillierbar. Leicht löslich in heißem Eisessig und in Phenylhydrazin, sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in siedenden Mineralsäuren und Alkalilaugen unter Bildung von Salzen. — Gibt beim Behandeln mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) ein Dinitroderivat (s. u.). Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 190° in salzsaures 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol und Kohlendioxyd gespalten. — $C_{14}H_9ON_3 + HCl$. Bräunliche Nadeln. — $C_{14}H_9ON_3 + 2HCl$. Mikroskopische, gelbe Nadeln mit $1H_2O$(?). — Sulfat. Nadeln. F: 298°.

Dinitroderivat $C_{14}H_7O_5N_5 = N_3C_{14}H_7O(NO_2)_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1487). — Mikroskopische, gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 315°. Sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure; schwer löslich in Alkalilaugen mit intensiv gelber Farbe.

Thiocarbonyl-[2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol] $C_{14}H_9N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 155°, zuletzt auf 185° (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1489). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 291°. Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Mineralsäuren.

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON_3$.

1. ***3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3-Oxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin*** $C_{15}H_{11}ON_3 = N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{———}NH}{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$ bezw. $N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\text{===}N}{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Benzil mit salzsaurem Semicarbazid und etwas Magnesiumcarbonat in Alkohol (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 27) oder besser in Essigsäure (BILTZ, *B.* **38**, 1418; B., STELLBAUM, *A.* **339**, 279). Aus Benzil-monosemicarbazon beim Schütteln mit verd. Kalilauge (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3190) oder beim Kochen in Alkohol (B., ARND, *B.* **35**, 346; *A.* **339**, 252). Beim Kochen von 3-Amino-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin mit starker Kalilauge (TH., BIHAN, *A.* **302**, 310). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 218° (TH., ST.; TH., BIHAN), 225—226° (korr.) (B., A.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Essigester und heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin; leicht löslich in verd. Natronlauge und heißer Soda-Lösung, löslich in starken Säuren (B., A.; TH. ST.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkspänen und siedendem Alkohol-Eisessig 3-Oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (S. 183) (B., *B.* **38**, 1418; B., STELLBAUM, *A.* **339**, 281). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Acetoxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin (S. 119) (B., A., *A.* **339**, 254). Verbindet sich mit 4.5-Diphenyl-imidazol zu einer Verbindung $C_{30}H_{23}ON_5$ (s. u.) (B., *B.* **40**, 2636). Gibt beim Kochen mit 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) in Chloroform, Alkohol oder Essigester eine Verbindung $C_{30}H_{23}O_2N_5$ (s. u.) (B., A., *A.* **339**, 262). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (TH., ST.). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. Gibt beim Trocknen Chlorwasserstoff ab (B., *A.* **339**, 254). — $C_{15}H_{11}ON_3 + HBr$. Tafeln (B., *A.* **339**, 253). — $C_{15}H_{11}ON_3 + HNO_3$. Gelbe Krystalle. Wenig beständig (B., *A.* **339**, 253). — $NaC_{15}H_{10}ON_3$. Gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B., *A.* **339**, 252). — Verbindung mit 4.5-Diphenyl-imidazol $C_{30}H_{23}ON_5 = C_{15}H_{11}ON_3 + C_{15}H_{12}N_2$. *B.* Aus 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin und 4.5-Diphenyl-imidazol in Essigester (B., *B.* **40**, 2636). Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 184—185°. — Verbindung mit 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) $C_{30}H_{23}O_2N_5 = C_{15}H_{11}ON_3 + C_{15}H_{12}ON_2$. *B.* Beim Kochen von Benzoin mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Essigsäure (B., A., *A.* **339**, 259). Aus 3-Oxo-

5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin und 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) beim Kochen in Chloroform, Alkohol oder Essigester (B., A., *A.* **339**, 262). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 258—259° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, Essigester und Alkohol, sehr schwer in Benzol, Aceton, Ligroin und Äther. Wird beim Kochen mit Eisessig in die Komponenten gespalten.

3-Imino-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin bezw. **3-Amino-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin** $C_{15}H_{12}N_4 = N{<}^{C(:NH)——NH}_{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$ bezw. $N{<}^{C(NH_2)═══N}_{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$. *B.* Bei längerem Kochen von Aminoguanidin-nitrat mit Benzil und wenig Salpetersäure in Alkohol (Thiele, Bihan, *A.* **302**, 309). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin und Ammoniak. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote Färbung.

Acetylderivat $C_{17}H_{14}ON_4 = C_{15}H_{11}N_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3-Amino-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin mit Essigsäureanhydrid (Th., B., *A.* **302**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

2-Methyl-3-oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin $C_{16}H_{13}ON_3 = N{<}^{CO——N(CH_3)}_{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$. *B.* Aus 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin und Dimethylsulfat in Natriummethylat-Lösung unter Kühlung (Biltz, Arnd, *A.* **339**, 255). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther; sehr schwer löslich in Ligroin; löslich in konz. Mineralsäuren mit orangeroter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und siedendem Alkohol-Eisessig 2-Methyl-3-oxo-5.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (S. 183) (B., Stellbaum, *A.* **339**, 285).

2-Äthyl-3-oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin $C_{17}H_{15}ON_3 = N{<}^{CO——N(C_2H_5)}_{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$. Zur Konstitution vgl. Biltz, Arnd, *A.* **339**, 245. — *B.* Bei längerem Kochen des Natriumsalzes des 3-Oxo-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazins mit Äthyljodid in Alkohol (Thiele, Stange, *A.* **283**, 28). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 105° (Th., St.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol und Essigester (Th., St.).

3-Oxo-2.5.6-triphenyl-dihydro-1.2.4-triazin $C_{21}H_{15}ON_3 = N{<}^{CO——N(C_6H_5)}_{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}{>}N$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Phenyl-semicarbazid mit Benzil in Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure (Rolla, *G.* **38** I, 342). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in siedender Natronlauge. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2. ***6-Oxo-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin*** bezw. ***6-Oxy-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{15}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot C{<}^{N:C(C_6H_5)}_{N——CO}{>}NH$ bezw. $C_6H_5\cdot C{<}^{N:C(C_6H_5)}_{N—C(OH)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben Carbonyl-bis-benzamidin beim Schütteln von Benzamidin mit Phosgen in Toluol + Wasser (Pinner, *B.* **23**, 2920; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 265). Aus Benzamidin-N-carbonsäureäthylester oder Carbonyl-bis-benzamidin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (P., *B.* **23**, 2920, 2921; P., Die Imidoäther, S. 264, 265). Entsteht auch beim Erhitzen des Benzamidinsalzes des O-Carboxy-[β-oxy-crotonsäure]-benzamidids (Bd. IX, S. 285) auf 170—200° (P., *B.* **23**, 163; P., Die Imidoäther, S. 262). — Nadeln (aus Alkohol oder besser Pyridin). F: 289° (P., *B.* **23**, 163). Leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in verd. Natronlauge und konz. Salzsäure, schwer in konz. Natronlauge und verd. Salzsäure (P., *B.* **23**, 163, 165, 2922). — Liefert beim Kochen mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (Ephraim, *B.* **26**, 2226). — Natriumsalz. Prismen (P., *B.* **23**, 2922).

6-Imino-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Amino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin** $C_{15}H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot C{<}^{N:C(C_6H_5)}_{N\cdot C(:NH)}{>}NH$ bezw. $C_6H_5\cdot C{<}^{N:C(C_6H_5)}_{N\cdot C(NH_2)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° (Ephraim, *B.* **26**, 2227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. — Pikrat. F: 184°.

6-Phenylimino-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Anilino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin** $C_{21}H_{16}N_4 = C_6H_5\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C(C_6H_5)}{N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C(C_6H_5)}{N\cdot C(NH\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Schmelzen von 1 Tl. 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin mit $^1/_2$ Tl. Anilin (EPHRAIM, *B.* **26**, 2227). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155°.

6-Phenylhydrazono-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Phenylhydrazino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin** $C_{21}H_{17}N_5 = C_6H_5\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C(C_6H_5)}{N\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C(C_6H_5)}{N\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin mit Phenylhydrazin auf 110° (EPHRAIM, *B.* **26**, 2226). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

6-Oxo-2.4-bis-[3-nitro-phenyl]-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Oxy-2.4-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin** $C_{15}H_9O_5N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_4\cdot NO_2)}{N\text{———}CO}>NH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_4\cdot NO_2)}{N\text{———}C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von 3-Nitro-benzamidin mit Phosgen in Toluol + Natronlauge (PINNER, *B.* **28**, 483). — Nadeln. F: 238—240°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6-Oxo-2.4-bis-[4-nitro-phenyl]-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Oxy-2.4-bis-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin** $C_{15}H_9O_5N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_4\cdot NO_2)}{N\text{———}CO}>NH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_4\cdot NO_2)}{N\text{———}C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben Carbonyl-bis-[4-nitro-benzamidin] beim Schütteln von 4-Nitro-benzamidin mit Phosgen in Toluol + Natronlauge (RAPPEPORT, *B.* **34**, 1990). Beim Schmelzen von Carbonyl-bis-[4-nitro-benzamidin] (R.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 305°. Leicht löslich in Pyridin, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin, leicht löslich in verd. Natronlauge.

3. ***4(bezw. 5)-Phenyl-5(bezw. 4)-benzoyl-1.2.3-triazol*** $C_{15}H_{11}ON_3 =$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5}{N:N\cdot NH}$ bezw. weitere desmotrope Form.

1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol $C_{21}H_{15}ON_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot C_6H_5}{N:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Bei der Oxydation von 1.5-Diphenyl-4-[α-phenyl-vinyl]-1.2.3-triazol (S. 92) mit Permanganat in Eisessig (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3927). Beim Kochen von Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) mit Dibenzoylmethan in Natriummethylat-Lösung (D., F., M.). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 166°.

4. ***6-Oxo-2-phenyl-4-α-pyridyl-dihydropyrimidin, 2-Phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin*** $C_{15}H_{11}ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des β-Oxo-β-[α-pyridyl]-propionsäure-äthylesters und salzsaurem Benzamidin (PINNER, *B.* **34**, 4245). — Nadeln. F: 268°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilauge. — $2C_{15}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 268°.

I. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\text{——}N}{CO\cdot NH}>C\cdot C_6H_5$ (C mit Pyridylrest) II. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\text{——}N}{C(OH):N}>C\cdot C_6H_5$ (C mit Pyridylrest)

5. ***Carbonyl-[5(bezw. 6)-methyl-2-(2-amino-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{15}H_{11}ON_3$, Formel III oder IV. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol

III. IV. (Strukturformeln: CH₃-Benzimidazol mit N·OC·NH-Brücke zum Phenylrest)

und Phosgen in Toluol (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1488). — Mikroskopische Nadeln mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). F: 343°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Wasser; sehr schwer löslich in Alkalilaugen, Ammoniak und Mineralsäuren.

3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON_3$.

1. ***6-Oxo-5-methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-dihydropyrimidin, 5-Methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidon-(6)*** bezw. ***6-Oxy-5-methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin*** $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

I. $CH_3\cdot C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{C\text{——}N}{CO\cdot NH}\gtrdot C\cdot C_6H_5$ (C trägt α-Pyridyl) II. $CH_3\cdot C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{C\text{——}N}{C(OH):N}\gtrdot C\cdot C_6H_5$ (C trägt α-Pyridyl)

B. Aus dem Natriumsalz des β-Oxo-β-[α-pyridyl]-isobuttersäureäthylesters und salzsaurem Benzamidin (PINNER, *B.* **34**, 4247). — Prismen (aus Alkohol). F: 230°. — Schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Acetoxy-5-methyl-2-phenyl-4-α-pyridyl-pyrimidin (S. 120). — $2C_{16}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. F: 238°. Löslich in heißem Wasser.

2. ***Carbonyl-[5(bezw. 6)-methyl-2-(2-amino-4-methyl-phenyl)-benzimidazol]*** $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel III oder IV. *B.* Bei der Oxydation von Methenyl-[5(bezw. 6)-

III. [Strukturformel] IV. [Strukturformel]

methyl-2-(2-amino-4-methyl-phenyl)-benzimidazol] mit Chromsäure in siedendem Eisessig (NIEMENTOWSKI, *B.* **32**, 1489). — Braune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser, Alkalilaugen und Säuren.

4. 6-Oxo-2.4-di-p-tolyl-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-1.3.5-triazin $C_{17}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_4\cdot CH_3)}{N\text{————}CO}\gtrdot NH$ bezw.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_4\cdot CH_3)}{N\text{————}C(OH)}\gtrdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem p-Tolamidin mit Phosgen in Toluol + Natronlauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 185). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{23}ON_3$.

1. ***3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3-Oxy-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazin*** $C_{21}H_{23}ON_3$ =
$N\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{————————————}NH}{C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}\gtrdot N$ bezw.

$N\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\text{============}N}{C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}\gtrdot N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Diisopropyl-benzil mit salzsaurem Semicarbazid in starker Essigsäure (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 281). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 250—251° (korr.) (B., ST., *A.* **339**, 277). Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aceton, kaum in Wasser, Äther und Ligroin; löslich in verd. Natronlauge, löslich in konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung. — Bei der Reduktion mit Zink und siedendem Alkohol-Eisessig entsteht 3-Oxo-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (S. 184) (B., ST., *A.* **339**, 290). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Acetoxy-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazin (S. 120) (B., ST., *A.* **339**, 277).

2. ***6-Oxo-2.4-bis-[4-isopropyl-phenyl]-dihydro-1.3.5-triazin*** bezw. ***6-Oxy-2.4-bis-(4-isopropyl-phenyl)-1.3.5-triazin*** $C_{21}H_{23}ON_3$ =
$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}{N\text{————————}CO}\gtrdot NH$ bezw.

$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}{N\text{————————}C(OH)}\gtrdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Cumenylamidin mit Phosgen in Toluol + Natronlauge (FLATOW, *B.* **30**, 2009). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 253°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in heißem Alkohol.

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON_3$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_9ON_3$.

1. *3-Oxo-2.3-dihydro-[phenanthreno-9'.10':5.6-(1.2.4-triazin)]* [1]) $C_{15}H_9ON_3$, Formel I, bezw. desmotrope Form.

I. II. III.

3-Imino-2.3-dihydro-[phenanthreno-9'.10':5.6-(1.2.4-triazin)] bezw. **3-Amino-[phenanthreno-9'.10':5.6-(1.2.4-triazin)]** $C_{15}H_{10}N_4$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit salpetersaurem Aminoguanidin in starkem Alkohol (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 310). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 262°. Löslich in Säuren. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Die Salze geben schon an der Luft die Säure ab.

2. *1'-Oxo-1'.2'-dihydro-[isochinolino-3':4':2.3-chinoxalin]* [1]) $C_{15}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1'-Oxy-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin], S. 120.

2. 1'-Oxo-6(oder 7)-methyl-1'.2'-dihydro-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin][1])

IV. V.

$C_{16}H_{11}ON_3$, Formel IV oder V, ist desmotrop mit 1'-Oxy-6(oder 7)-methyl-[isochinolino-3'.4':2.3-chinoxalin], S. 121.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON_3$.

Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}ON_3$.

1. *4-Oxo-1-chinaldyl-3.4-dihydro-phthalazin, 1-Chinaldyl-phthalazon-(4)* $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel.

3-Phenyl-1-chinaldyl-phthalazon-(4) $C_{24}H_{17}ON_3$ = $C_6H_4<\substack{CO——N\cdot C_6H_5 \\ C(CH_2\cdot C_9H_6N):N}$. *B.* Beim Erwärmen von ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) mit Phenylhydrazin (EIBNER, HOFMANN, *B.* **37**, 3012). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 102—105°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Chinaldin. Gibt mit Mineralsäuren Salze. Beim Schmelzen mit Resorcin und Zinkchlorid entsteht Fluorescein.

2. *Oxindol-dihydroperimidin-spiran-(3.2'), N.N'-[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-naphthylendiamin-(1.8)* $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Isatin mit Naphthylendiamin-(1.8) in Alkohol (SACHS, *A.* **365**, 154). — F: 181°. Leicht löslich in Methanol, Aceton, Essigester, heißem Alkohol, heißem Chloroform, heißem Eisessig und heißem Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. — Liefert beim Schmelzen eine (nicht näher untersuchte) in braungelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 254°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON_3$.

Lactam der 3′-Amino-6(oder 7)-methyl-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-carbonsäure-(3)[1]) oder **Lactam der 3-Amino-6(oder 7)-methyl-[benzo-1′.2′:1.2-phenazin]-carbonsäure-(3′)**[1]) („Naphthostyriltoluchinoxalin") $C_{18}H_{11}ON_3$, Formel I oder II. *B.* Aus Naphthostyrilchinon (Bd. XXI, S. 568)

I. [Formel I: HN, OC, N, N, CH_3] II. [Formel II: OC, HN, N, N, CH_3]

und 3.4-Diamino-toluol in Eisessig (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 184). — Nicht rein erhalten. — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig + Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°.

15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}ON_3$.

4″-Oxo-1″.4″-dihydro-[(benzo-1′.2′:1.2)-(chinolino-2″.3″:3.4)-phenazin][1]), **[(Benzo-1′.2′:3.4)-(chinoxalino-2″.3″:1.2)-acridon]**[1]) $C_{23}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 3.4-Benzo-acridonchinon-(1.2) mit o-Phenylendiamin (Lagodzinski, Hardine, *B.* **27**, 3074). — Dunkelgelbe Nadeln. F: 276°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

[Formel: N, N, CO, NH]

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_2H_3O_2N_3$.

1. *4.5-Dioxo-1.2.3-triazolidin* $C_2H_3O_2N_3$ = $\begin{matrix}OC & \text{——} & CO\\ HN\cdot & NH & \cdot NH\end{matrix}$.

2-Phenyl-5-oxo-4-imino-1.2.3-triazolidin bezw. **2-Phenyl-4-oxy-5-amino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-oxy-C-amino-osotriazol** $C_8H_8ON_4$ = $\begin{matrix}OC & \text{———} & C:NH\\ HN\cdot & N(C_6H_5) & \cdot NH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C & \text{———} & C\cdot NH_2\\ N\cdot & N(C_6H_5) & \cdot N\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin (s. u.) beim Erhitzen von Imino-phenylhydrazino-acetamidoxim (Bd. XV, S. 267) mit Wasser im Rohr auf 150° (Thiele, Schleussner, *A.* **295**, 138, 158). — Nadeln. F: 181° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Schwer löslich in verd. Säuren, leicht in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in wenig Eisessig 2-Phenyl-4-benzalamino-1.2.3-triazolon-(5) (S. 335). — Die warme salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan intensiv rotgelb. Gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung, die bei Zusatz von Alkalilaugen oder Ammoniak in Tiefblau umschlägt. Gibt mit Brom und Natronlauge eine intensiv karmoisinrote Färbung.

2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin bezw. **2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-diamino-osotriazol** $C_8H_9N_5$ = $\begin{matrix}HN:C & \text{———} & C:NH\\ HN\cdot & N(C_6H_5) & \cdot NH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2N\cdot C & \text{———} & C\cdot NH_2\\ N\cdot & N(C_6H_5) & \cdot N\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Imino-phenylhydrazino-acetamidoxim (Bd. XV, S. 267) beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° (Thiele,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 138). — Nadeln (aus Wasser). F: 143° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Wirkt in wäßr. Lösung stark reduzierend. Bei der Einw. von Ferrichlorid entsteht ein blaues Produkt, das bei der Reduktion mit Zinnchlorür die Verbindung

$C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} N=C-NH \\ N=C-NH \end{matrix}>C_6H_3 \cdot N<\begin{matrix} NH-C:NH \\ NH-C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4187) liefert (TH., SCH., *A.* **295**, 143). Gibt in alkal. Lösungen bei längerer Einw. von Luft, rascher beim Erhitzen ein rotbraunes Kondensationsprodukt, das sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löst. Wird in der Alkalischmelze oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° nur wenig zersetzt; oberhalb 200° findet völlige Zersetzung statt. Gibt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung 2-Phenyl-5-diazo-4-imino-1.2.3-triazolin, Syst. No. 4000 (TH., SCH., *A.* **295**, 150). — Färbt in warmer salzsaurer Lösung einen Fichtenspan intensiv rot. Gibt mit Bromdampf selbst in sehr verd. Lösung eine tief indigoblaue Färbung. — $C_8H_9N_5 + HCl$. Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 210° (Zers.). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_8H_9N_5 + AgNO_3$. Blättchen. F: 150° (Zers.). Kaum löslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren und Essigsäure. Die saure Lösung färbt sich allmählich blau. — $2C_8H_9N_5 + H_2SO_4$. Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. — Pikrat $C_8H_9N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 153°. Löslich in heißem Wasser.

2-Phenyl-4-imino-5-acetimino-1.2.3-triazolidin bezw. 2-Phenyl-4-amino-5-acetamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-amino-C-acetamino-osotriazol $C_{10}H_{11}ON_5$ =
$\begin{matrix} HN:C & \text{———} & C:N\cdot CO\cdot CH_3 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{———} & C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin bei 3—4-stündigem Erhitzen mit 2-Phenyl-4.5-bis-acetimino-1.2.3-triazolidin auf 200—210° (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 147). Entsteht neben wechselnden Mengen von 2-Phenyl-4.5-bis-acetimino-1.2.3-triazolidin beim Kochen von 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin mit Eisessig (TH., SCH.). — Nadeln (aus Wasser oder aus verd. Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Essigester, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren oder Ammoniak. Wird aus der Lösung in verd. Natronlauge durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt. — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz eine intensiv blaurote Färbung, beim Schmelzen mit Zinkchlorid eine tiefviolette Färbung.

2-Phenyl-4.5-bis-acetimino-1.2.3-triazolidin bezw. 2-Phenyl-4.5-bis-acetamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-bis-acetamino-osotriazol $C_{12}H_{13}O_2N_5$ =
$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot N:C & \text{———} & C:N\cdot CO\cdot CH_3 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C & \text{———} & C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 148). — Prismen. F: 206°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Ammoniak, löslich in verd. Natronlauge; wird aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt.

2-Phenyl-4.5-bis-benzimino-1.2.3-triazolidin bezw. 2-Phenyl-4.5-bis-benzamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-bis-benzamino-osotriazol $C_{22}H_{17}O_2N_5$ =
$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N:C & \text{———} & C:N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C & \text{———} & C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin beim Kochen mit 2 Mol Benzoylchlorid in wenig Wasser (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 149). — Tafeln. F: 242°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform. Schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge, unlöslich in Mineralsäuren.

2-Phenyl-4-imino-5-nitrosimino-1.2.3-triazolidin $C_8H_8ON_6$ =
$\begin{matrix} HN:C & \text{———} & C:N\cdot NO \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$. Vgl. 2-Phenyl-5-diazo-4-imino-1.2.3-triazolin, Syst. No. 4000.

Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-[2-phenyl-5-oxo-1.2.3-triazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1) bezw. [2-Phenyl-4-oxy-1.2.3-triazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{14}ON_6$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln

I. $\begin{matrix} OC & \text{———} & C:N\cdot N:C_{10}H_6(:NH) \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{———} & C\cdot N:N\cdot C_{10}H_6(NH_2) \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$

von 2-Phenyl-4-oxy-5-amino-1.2.3-triazol mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Kuppeln der entstandenen Diazonium-Lösung mit β-Naphthylamin (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 160). — Braunrot. Löst sich in Ammoniak mit roter, in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

2-[4(?)-Sulfo-phenyl]-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin bezw. **2-[4(?)-Sulfo-phenyl]-4.5-diamino-1.2.3-triazol, N-[4(?)-Sulfo-phenyl]-C.C-diamino-osotriazol** $C_8H_9O_3N_5S$ =

HN:C——————C:NH bezw. $H_2N\cdot C$——————$C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope
$HN\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot NH$ $N\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N$

Form. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin beim Behandeln mit 8—10%iger rauchender Schwefelsäure (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 142). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silbersalz-Lösung. — $NH_4C_8H_8O_3N_5S$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Tafeln. — Silbersalz. Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak.

2. ***3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin, Hydrazodicarbonimid*** bezw. ***5-Oxy-1.2.4-triazolon-(3)*** bezw. ***3.5-Dioxy-1.2.4-triazol*** $C_2H_3O_2N_3$ = OC——NH / $HN\cdot NH\cdot CO$ bezw.

$HO\cdot C$═══N / $HN\cdot NH\cdot CO$ bezw. $HO\cdot C$══N / $HN\cdot N:C\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ***Urazol.*** Bezifferung der vom Namen „Urazol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.

OC[5]——NH[4]
HN[1]—NH[2]—CO[3]

— *B.* Aus Hydrazo-dicarbonamid beim Erhitzen auf 200° (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 41; PELLIZZARI, CUNEO, *G.* **24** I, 502). Aus Biuret beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat auf 150—160° (P., C., *G.* **24** I, 506). Entsteht aus Aminobiuret bei längerem Kochen der wäßr. Lösung oder beim Erhitzen des Nitrats auf 165° oder des Hydrochlorids auf 185—190° (TH., UHLFELDER, *A.* **303**, 101, 102). Aus Diaminobiuret beim Behandeln mit verd. Salzsäure bei 0° (DIELS, *B.* **36**, 745). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 244—245° (TH., ST.), 244° (Zers.) (P., C.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure; krystallisiert aus dieser Lösung unverändert wieder aus (TH., ST.; P., C.). Reagiert sauer gegen Lackmus (TH., ST.; P., C.). — Reduziert ammoniakalische Silbersalz-Lösung (TH., ST.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 180—200° 1.2.4-Triazol (P., C., *G.* **24** I, 508). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° 1-Methyl-urazol und 1.2-Dimethyl-urazol, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 1.2-Diacetyl-urazol, mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat Tetraacetylhydrazin (C., *C.* **1898** I, 39). — Löst sich in konz. Schwefelsäure bei Zusatz von wenig Salpetersäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet (P., C.). Die wäßr. Lösung gibt mit Oxydationsmitteln eine rote Färbung (TH., ST.; P., C.). — $NH_4C_2H_2O_2N_3$. Krystalle. Zersetzt sich bei 100° (P., C.). — $NaC_2H_2O_2N_3 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (TH., ST.). Ist beim Kochen in wäßr. Lösung beständig. — $AgC_2H_2O_2N_3$. Amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure (P., C.; TH., ST.). Wird in feuchtem Zustand am Licht zersetzt. — $Ba(C_2H_2O_2N_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst bei 130° (P., C.). Schwer löslich in Wasser. — $Pb_3(C_2O_2N_3)_2$. Wird durch Kohlendioxyd zersetzt (P., C.).

A. Funktionelle Derivate des Urazols.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxogruppen entstanden sind.

5-Oxo-3-imino-1.2.4-triazolidin, Urazol-monoimid, „Imidurazol" bezw. **5-Amino-1.2.4-triazolon-(3)** bezw. **5-Amino-3-oxy-1.2.4-triazol** $C_2H_4ON_4$ = OC——NH / $HN\cdot NH\cdot C:NH$

bezw. OC——N / $HN\cdot NH\cdot C\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C$——N / $N\cdot NH\cdot C\cdot NH_2$ bezw. weitere desmotrope Formen.

Präparat von Pellizzari, Roncagliolo. *B.* Aus salzsaurem Dicyandiamidin und salzsaurem Hydrazin oder aus Aminoguanidinhydrochlorid und Harnstoff beim Erhitzen auf 150—160° (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 487, 488). — Nadeln (aus sehr verdünnter Essigsäure). F: 285°. Unlöslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther, löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen und verd. Mineralsäuren. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung $C_6H_8O_3N_4$ [Nadeln; schmilzt oberhalb 300°, wird durch siedendes Wasser hydrolysiert]. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung.

Präparat von Manchot, Noll. *B.* Aus 5-Nitro-1.2.4-triazolon-(3) beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure (MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 26). — $C_2H_4ON_4 + HCl$. Krystalle. F: 196°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester. — Reduziert ammoniakalische Silbersalz-Lösung, Kaliumpermanganat-Lösung und Chromschwefelsäure. — Silbersalz. Rot. Gibt beim Erwärmen in Soda-Lösung einen Silberspiegel. — Pikrat $C_2H_4ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 204°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Benzol.

3.5-Diimino-1.2.4-triazolidin, Urazol-diimid bezw. **3.5-Diamino-1.2.4-triazol** $C_2H_5N_5$ = $\begin{array}{l}HN\!:\!C\text{——}NH\\ HN\cdot NH\cdot C\!:\!NH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{==}N\\ HN\cdot N\!:\!C\cdot NH_2\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Guanazol.** Bezifferung der vom Namen „Guanazol" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Dicyandiamid und Hydrazinhydrochlorid in Alkohol im Rohr auf 100° (PELLIZZARI, *G.* **24** I, 491). — Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* **24** I, 493; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 577). F: 206° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (P.). Reagiert alkalisch gegen Lackmus (P.). — Das salzsaure Salz gibt beim Kochen mit wäßr. Dicyandiamid-Lösung „Guanazoguanazol" $\begin{array}{l}HN\!:\!C\text{————}N\text{————}C\!:\!NH\\ HN\cdot C(\!:\!NH)\cdot N\cdot C(\!:\!NH)\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4171) (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 500). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine intensiv rote Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet (P.). — Salze (P.). — $C_2H_5N_5 + HCl$. Nadeln. F: 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_2H_5N_5 + 2HCl$. Nadeln. F: 145°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_2H_5N_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_2H_5N_5 + HNO_3$. Krystalle. F: 165°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_2H_5N_5 + CuSO_4 + 5H_2O$. Grüne Krystalle. Wandelt sich über Schwefelsäure im Vakuum in ein braunes Pulver um. Verliert erst beim Erhitzen auf 200° das Krystallwasser vollständig. — $C_2H_5N_5 + AgNO_3$. Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Wird an der Luft allmählich dunkel. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von metallischem Silber. — $2C_2H_5N_5 + 2HCl + HgCl_2$. Krystalle. — $C_2H_5N_5 + HCl + HgCl_2$. Krystalle. F: 220°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_2H_4N_5 \cdot HgCl + HgCl_2$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Salzsäure, sehr schwer in Salpetersäure. — Pikrat $C_2H_5N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 245°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Schema:
$\begin{array}{l}HN\!:\!C\text{———}NH\\ \;\;\;\;|5\;\;\;\;\;\;\;4|\\ \;\;\;\;|1\;\;\;2\;\;\;3|\\ HN\text{—}NH\text{—}C\!:\!NH\end{array}$

2. Derivate des Urazols, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppen bezw. dieser und der Oxogruppen.

a) N-Derivate des Urazols, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen.

1-Methyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1-Methyl-urazol $C_3H_5O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ CH_3\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Urazol beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120°, neben 1.2-Dimethyl-urazol (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). — Nadeln (aus Wasser). F: 216°. Unlöslich in Chloroform. Reagiert sauer gegen Lackmus.

1.2-Dimethyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1.2-Dimethyl-urazol $C_4H_7O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}NH\\ CH_3\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht neben 1-Methyl-urazol beim Erhitzen von Urazol mit Methyljodid im Rohr auf 120° (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). — Krystalle (aus Chloroform). F: 167°. Leicht löslich in Chloroform. Zeigt saure Eigenschaften.

1-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_7O_2N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N\!:\!C\cdot OH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-urazol.** Zur Desmotropie vgl. ACREE, *B.* **35**, 553; *Am.* **27**, 118; **31**, 186; **37**, 71; **38**, 1; A., JOHNSON, BRUNEL, SHADINGER, NIRDLINGER, *B.* **41**, 3199. — *B.* Aus 1 Tl. salzsaurem Phenylhydrazin beim Erhitzen mit 2 Tln. Harnstoff auf 160° (PINNER, *B.* **20**, 2360). Aus salzsaurem Phenylhydrazin und Biuret beim Kochen in Amylalkohol (P., *B.* **21**, 1220) oder aus Phenylhydrazin und Biuret beim Erhitzen (SKINNER, RUHEMANN, *B.* **20**, 3372; *Soc.* **53**, 554). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Hydrazodicarbonamid auf 220—230° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 554). Aus dem Acetylderivat des Oxalsäure-hydroxylamid-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 267) beim Kochen in Gegenwart von Dimethylanilin (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 169, 170). Aus 2-Phenyl-

semicarbazid beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160—180° (ROLLA, *G.* **38** I, 343). Aus 1-Phenyl-semicarbazid beim Erhitzen mit 2 Mol Harnstoff auf 150—160° (P., *B.* **20**, 2360; **21**, 1220) oder beim Kochen mit Carbamidsäurechlorid in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 244). Neben anderen Produkten bei 4—5-stdg. Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid auf 160—170° (P., *B.* **21**, 1224). Aus dem Kaliumsalz der 1-Phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1) bei Einw. von stark gekühlter Salzsäure oder beim Erhitzen für sich auf 150° und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure (ACREE, *B.* **37**, 621; *Am.* **38**, 55). Aus 1-Phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erwärmen mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen und nachfolgenden Ansäuern oder beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (RUPE, LABHARDT, *B.* **32**, 12; WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 270; ACREE, *B.* **35**, 557; **36**, 3145; **37**, 624; *Am.* **27**, 127; **38**, 56; vgl. dazu WH., BE., *Am.* **27**, 270 Anm. 1). Aus 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (ACREE, *B.* **35**, 559; **36**, 3147; WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* **22**, 378). Aus 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol beim Abdampfen mit alkoh. Salzsäure (A., *B.* **36**, 3148; *Am.* **38**, 78). Aus 4-Amino-1-phenyl-urazol beim Behandeln mit Natriumnitrit in 80%iger Essigsäure unter Kühlung (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **33**, 462; BU., *B.* **34**, 2314).

Blättchen oder Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder aus Ammoniak durch Fällen mit verd. Salzsäure). F: 262—263° (PINNER, *B.* **20**, 2360; **21**, 1220; RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 245), 262° (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 170; ROLLA, *G.* **38** I, 343; BUSCH, HEINRICHS, *B.* **33**, 462), 263° (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **27**, 270), 265—267° (ACREE, SHADINGER, *Am.* **39**, 130). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und Äther (PI.; RO.; A., *B.* **35**, 557). Leicht löslich in Alkalilaugen mit roter Farbe und in Ammoniak; wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren unverändert ausgefällt (PI.; RO.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k (berechnet aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen) bei 25°: $1,1\cdot10^{-5}$ (A., SH., *Am.* **39**, 132). Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge wie eine einbasische Säure (A., *B.* **35**, 557; *Am.* **27**, 128).

Ist beim Kochen mit Alkalilaugen und Säuren beständig (PINNER, *B.* **20**, 2360; ROLLA, *G.* **38** I, 344); wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 250—280° unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak und Phenylhydrazin zersetzt (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 170). Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid als Hauptprodukt 1-Phenyl-3.5-dichlor-1.2.4-triazol (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 119, 223, 225). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 200° 1-Phenyl-1.2.4-triazol, Bis-[1-phenyl-1.2.4-triazolyl-(3)]-sulfid und 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) (PELLIZZARI, FERRO, *G.* **28** II, 549). Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid in alkoh. Kalilauge 2-Methyl-1-phenyl-urazol; dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen des Silbersalzes des 1-Phenyl-urazols mit Methyljodid in Alkohol (ACREE, *Am.* **27**, 129; *B.* **35**, 558); beim Erwärmen mit 2 Mol Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° bildet sich 2.4-Dimethyl-1-phenyl-urazol neben wenig 2-Methyl-1-phenyl-urazol (BUSCH, *B.* **35**, 1563; vgl. P., *B.* **21**, 1224). Das Silbersalz liefert bei Einw. von Äthyljodid in kaltem oder siedendem Äther oder in kaltem Benzol 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) neben wenig 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol, 1-Phenyl-urazol und wahrscheinlich etwas N-Äthylderivat (A., *B.* **35**, 559; **36**, 3146; **37**, 622; *Am.* **27**, 131; **31**, 185; **32**, 609; **38**, 59, 70; A., SHADINGER, *Am.* **39**, 134). Beim Kochen des Disilbersalzes mit Äthyljodid in Benzol oder Äther entsteht 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol (A., *B.* **36**, 3146, 3148; *Am.* **38**, 77). 1-Phenyl-urazol liefert beim Schütteln mit 1,25 Mol Dimethylsulfat in Kalilauge 2-Methyl-1-phenyl-urazol, mit einem großen Überschuß an Dimethylsulfat 2.4-Dimethyl-1-phenyl-urazol (A., *Am.* **38**, 64, 69). Liefert beim Behandeln mit wenig Diazomethan in Äther 1-Phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5) und etwas 2-Methyl-1-phenyl-urazol; mit überschüssigem Diazomethan erhält man 4-Methyl-1-phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5) (A., *B.* **36**, 3149, 3150; *Am.* **38**, 57, 65). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2-Phenyl-1-acetyl-urazol und 2-Phenyl-1.4-diacetyl-urazol (TH., SCH., *A.* **295**, 171; CUNEO, *C.* **1898** I, 49; A., *Am.* **38**, 81; vgl. a. P., *B.* **21**, 1224). Das Silbersalz liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 2-Phenyl-1-acetyl-urazol neben geringen Mengen 2-Phenyl-1.4-diacetyl-urazol und 1-Phenyl-urazol (A., *Am.* **31**, 188; **32**, 609; **38**, 81, 84; *B.* **36**, 3143 Anm. 2); WHEELER, JOHNSON (*Am.* **30**, 37) erhielten bei längerem Einwirkenlassen von 1 Mol Acetylchlorid auf 1 Mol 1-Phenyl-urazol in kaltem trocknem Benzol 1-Phenyl-3.5-diacetoxy-1.2.4-triazol (S. 122). Das Silbersalz liefert bei längerer Einw. von Benzoylchlorid in Benzol ein (nicht näher beschriebenes) Dibenzoylderivat $C_{22}H_{15}O_4N_3$ (F: 178—180°) (ACREE, *Am.* **38**, 57). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schmutzig violette Färbung (A., *Am.* **27**, 128; *B.* **35**, 557). Die Alkalisalze färben Methylorange-Lösungen braun (ACREE, *B.* **36**, 3146).

$NaC_8H_6O_2N_3$. Nadeln (aus Wasser). Enthält 2 Mol Krystallwasser (ACREE, SHADINGER, *Am.* **39**, 131). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; zeigt neutrale Reaktion (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 171). — $Na_2C_8H_5O_2N_3$. Pulver. Schwer löslich in heißem Alkohol; die wäßr. Lösung zeigt stark alkalische Reaktion (TH., SCH.). — $KC_8H_6O_2N_3$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (A., *B.* **37**, 621; *Am.* **38**, 58). — $AgC_8H_6O_2N_3$.

Krystalle. F: 252° (Zers.) (A., *B.* **35**, 557; **37**, 622; *Am.* **38**, 59). Leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in verd. Salpetersäure. Ist am Licht sehr beständig. — $Ag_2C_8H_5O_2N_3$. Hellgrau, wird allmählich dunkelbraun (A., *B.* **36**, 3146; *Am.* **38**, 59). — $Ba(C_8H_6O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Platten. Zersetzt sich bei 280—300° (A., *B.* **35**, 557).

1-[3-Chlor-phenyl]-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-[3-Chlor-phenyl]-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_6O_2N_3Cl$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-[3-Chlor-phenyl]-urazol.** *B.* Aus 3-Chlor-phenylhydrazin beim Erwärmen mit Biuret (HEWITT, *Soc.* **63**, 871). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227°. Unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalilaugen, wird durch Säurezusatz wieder ausgefällt.

1-[4-Chlor-phenyl]-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-[4-Chlor-phenyl]-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_6O_2N_3Cl$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ C_6H_4Cl\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-[4-Chlor-phenyl]-urazol.** *B.* Aus 4-Chlor-phenylhydrazin beim Erhitzen mit Biuret (HEWITT, *Soc.* **59**, 212). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 266°.

4-Phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-urazol, Hydrazodicarbonanil $C_8H_7O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Hydrazodicarbonamid beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 220°, neben Diphenylharnstoff (THIELE, STANGE, *A.* **283**, 45). — Prismen (aus Wasser). F: 203°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr schwer in Äther. — Gibt beim Behandeln mit Oxydationsmitteln tiefrote Verbindungen.

1-Phenyl-5-oxo-3-imino-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-urazol-imid-(3) bezw. **1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_8ON_4$ = $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Phenylhydrazinhydrochlorid beim Erhitzen mit Dicyandiamidin auf 220° (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 493). Aus Anilino-guanidin-hydrochlorid beim Erhitzen mit Harnstoff auf 200° (P., R., *G.* **31** I, 491). Aus 1-Phenyl-guanazol (s. u.) in geringer Ausbeute beim Kochen mit 20%iger Kalilauge, in besserer Ausbeute beim Erhitzen mit 20% Kalilauge im Rohr auf 160—170° (P., R., *G.* **31** I, 494). — Nadeln (aus Wasser). F: 272° (P., R.). Löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin; löslich in Kalilauge (P., R.). Reagiert sauer gegen Lackmus (P., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 225° 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid (CUNEO, *G.* **29** I, 31). — $C_8H_8ON_4 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert (P., R.). — $AgC_8H_7ON_4$. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (P., R.).

4-Phenyl-5-oxo-3-phenylimino-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-urazol-anil-(3) bezw. **4-Phenyl-3-anilino-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{14}H_{12}ON_4$ = $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin mit Phosgen in Toluol (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1719). Aus 4-Phenyl-1-[N.N'-diphenyl-guanyl]-semicarbazid beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Ameisensäure im Rohr auf 175° (BU., BLUME, *J. pr.* [2] **74**, 547, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (BU., U.), 212° (BU., BL.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, kaum löslich in Äther, Benzol und Ligroin (BU., U.). Löslich in verd. Alkalilaugen (BU., BL.).

1-Phenyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-3.5-diamino-1.2.4-triazol** $C_8H_9N_5$ = $\begin{matrix} HN:C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C\text{==}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-guanazol.** *B.* Aus Phenylhydrazinhydrochlorid beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 150° (PELLIZZARI, *G.* **21** II, 146; *R. A. L.* [4] **7** I, 352, 418). Entsteht in geringer Menge aus Phenylhydrazin beim Erhitzen mit Diguanid auf 150—160° (P.). Aus Anilinoguanidinhydrochlorid beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Cyanamid oder in geringer Menge beim Erhitzen mit kohlensaurem Guanidin auf 120—160° (P.). — Nadeln. F: 174° bis 175° (P.), 175° (P., RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 478). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in

Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol (P.; P., R.). Unlöslich in Alkalilauge und Natriumcarbonat-Lösung, löslich in Salzsäure (P.; P., R.). Reagiert gegen Lackmus neutral (P.; P., R.). — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 160—170° 1-Phenyl-urazol-imid-(3) (S. 195) (P., R.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° das Hydrojodid des 2-Methyl-1-phenyl-guanazols (S. 198) (P., R.). — $C_8H_9N_5 + HCl$. Nadeln. F: 240°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (P.). — $C_8H_9N_5 + AgNO_3$. Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser, Salpetersäure und Ammoniak (P.). — $2C_8H_9N_5 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder bei längerem Erhitzen auf 180° (P.; P., R.).

Nitrosoderivat $C_8H_8ON_6 = C_8H_8N_5\cdot NO$. *B.* Aus 1-Phenyl-guanazol beim Behandeln mit Isoamylnitrit in Alkohol (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 482). — Orangegelbes Pulver. F: 247°. Schwer löslich in Alkohol. Ist gegen Wasser nicht beständig.

Monoacetylderivat $C_{10}H_{11}ON_5 = C_8H_8N_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-guanazol beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 478). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert an der Luft das Krystallwasser. F: 244°. Löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther. Wird durch Säuren und Alkalilaugen leicht verseift.

Diacetylderivat $C_{12}H_{13}O_2N_5 = C_8H_7N_5(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-guanazol oder seinem Monoacetylderivat bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 479). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol), Nadeln mit $4H_2O$ (aus verd. Essigsäure). F: 212°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 1-Phenyl-guanazol-hydrochlorid.

Tetraacetylderivat $C_{16}H_{17}O_4N_5 = C_8H_5N_5(CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus dem Diacetylderivat (s. o.) bei etwa 2-stdg. Kochen mit wenig Acetanhydrid (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* 31 I, 480). — Nadeln. F: 157°. — Bildet an feuchter Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus Wasser, langsamer auch aus Alkohol, das Diacetylderivat zurück.

1-Phenyl-5-imino-3-phenylimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-5-amino-3-anilino-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{13}N_5$ =

HN:C———NH
$C_6H_5\cdot$N·NH·C:N·C_6H_5

bezw.

$H_2N\cdot C$===N
$C_6H_5\cdot$N·N:C·NH·C_6H_5

bezw. weitere desmotrope Formen, **1.N³-Diphenyl-guanazol.** *B.* Aus 1 Mol N-Phenyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff und 2 Mol Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 120°, neben wenig 1.N⁵-Diphenyl-guanazol (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* 355, 213). — Entsteht in geringer Menge neben 1.N⁵-Diphenyl-guanazol beim Kochen von 1 Mol salzsaurem Phenylthiuret

HN:C·NH·C:N·C_6H_5
S———S

(Syst. No. 4445) mit 2 Mol Phenylhydrazin in Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (F., VETTER, *A.* 356, 194). — Nadeln (aus Wasser). F: 148° (F., v. G.). — Das Hydrochlorid lagert sich bei längerem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 180° in 1.N⁵-Diphenyl-guanazol um (F., v. G., *A.* 355, 212). — $C_{14}H_{13}N_5 + HCl$. Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 275° (F., v. G.; F., V.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Monoacetylderivat $C_{16}H_{15}ON_5 = C_{14}H_{12}N_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.N³-Diphenyl-guanazol-hydrochlorid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* 355, 214). — Pulver (aus Wasser). F: 189°.

1-Phenyl-3-imino-5-phenylimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-3-amino-5-anilino-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{13}N_5$ =

$C_6H_5\cdot$N:C———NH
$C_6H_5\cdot$N·NH·C:NH

bezw.

$C_6H_5\cdot$NH·C===N
$C_6H_5\cdot$N·N:C·NH_2

bezw. weitere desmotrope Formen, **1.N⁵-Diphenyl-guanazol.** *B.* Aus N-Phenyl-S-benzyl-N'-cyan-isothioharnstoff und 2 Mol Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 180°, neben wenig 1.N³-Diphenyl-guanazol (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* 355, 214). Aus N-Phenyl-N'-anilinoguanylthioharnstoff beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder mit alkoh. Natronlauge (F., VETTER, *A.* 356, 193). Aus dem salzsauren Salz des 1.N³-Diphenyl-guanazols bei längerem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 180° (F., v. G., *A.* 355, 212). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166° (F., v. G.; F., V.). — $C_{14}H_{13}N_5 + HCl$. F: 230° (F., V.). Leicht löslich in Wasser.

Monoacetylderivat $C_{16}H_{15}ON_5 = C_{14}H_{12}N_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.N⁵-Diphenyl-guanazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* 355, 215; F., VETTER, *A.* 356, 194). — Nadeln (aus Toluol), Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Essigsäure). Schmilzt wasserfrei bei 166° (F., v. G.).

1-Phenyl-5 (oder 3)-imino-3 (oder 5)-p-tolylimino-1.2.4-triazolidin (1-Phenyl-5(oder 3)-amino-3(oder 5)-p-toluidino-1.2.4-triazol) $C_{15}H_{15}N_5$ =

HN:C———NH
$C_6H_5\cdot$N·NH·C:N·$C_6H_4\cdot CH_3$

oder

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot$N:C———NH
$C_6H_5\cdot$N·NH·C:NH

bezw. desmotrope Formen,

1-Phenyl-N[3(oder 5)]-p-tolyl-guanazol. *B.* Aus N-p-Tolyl-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff oder N-[N-Amino-N-phenyl-N'-p-tolyl-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XV, S. 278) beim Erhitzen mit Natronlauge und wenig Alkohol (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 318). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. — $C_{15}H_{15}N_5 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 172°.

Monoacetylderivat $C_{17}H_{17}ON_5 = C_{15}H_{14}N_5 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-N[3(oder 5)]-p-tolyl-guanazol beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (FROMM, WELLER, *A.* **361**, 319). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 115°.

1-Phenyl-3(oder 5)-imino-5(oder 3)-[4-äthoxy-phenylimino]-1.2.4-triazolidin (1-Phenyl-3(oder 5)-amino-5(oder 3)-phenetidino-1.2.4-triazol) $C_{16}H_{17}ON_5 =$

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{———}NH \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} HN:C\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen, **1-Phenyl-N[5(oder 3)]-[4-äthoxy-phenyl]-guanazol.** *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-anilinoguanyl-thioharnstoff oder [N'-Anilino-N-(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XV, S. 292) beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 195; F., *A.* **394** [1912], 273). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (F., V.; F.). — $C_{16}H_{17}ON_5 + HCl$. Blättchen. F: 66° (F., V.). Leicht löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{20}H_{21}O_3N_5 = C_{16}H_{15}ON_5(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-N[5(oder 3)]-[4-äthoxy-phenyl]-guanazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (FROMM, VETTER, *A.* **356**, 196). — Nadeln. F: 145—148°.

1-Phenyl-5(oder 3)-imino-3(oder 5)-[4-äthoxy-phenylimino]-1.2.4-triazolidin (1-Phenyl-5(oder 3)-amino-3(oder 5)-phenetidino-1.2.4-triazol) $C_{16}H_{17}ON_5 =$

$$\begin{array}{l} HN:C\text{———}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{———}NH \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen, **1-Phenyl-N[3(oder 5)]-[4-äthoxy-phenyl]-guanazol.** *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[N-amino-N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff oder N-[N-Amino-N-phenyl-N'-(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XV, S. 278) bei Einw. von alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **394** [1912], 273; vgl. a. F., VETTER, *A.* **356**, 196). — Gallertartige Masse. Leicht löslich in Alkohol (F., V.). — $C_{16}H_{17}ON_5 + HCl$. F: 179° (F.).

4-Phenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Phenyl-3.5-dianilino-1.2.4-triazol** $C_{20}H_{17}N_5 =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N:C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ \qquad N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form, **4.N[3].N[5]-Triphenyl-guanazol.** *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin beim Erhitzen auf 180° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1720). Aus Tetraphenylhydrazodicarbonamidin beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit konz. Salzsäure (BU., U., *B.* **35**, 1723). Neben anderen Produkten aus Thiocarbanilid beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 110—115° (BU., BAUER, *B.* **33**, 1062; BU., U., *B.* **35**, 1711). — Blätter mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol); verwittert an der Luft unter Abgabe des Krystallalkohols. F: 234° (BU., U.). Fast unlöslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aceton. Zeigt basische Reaktion. — Liefert bei der Oxydation mit salpetriger Säure, Quecksilberoxyd, Bromwasser, Permanganat oder Dichromat in Alkohol Triphenyldehydroguanazol (S. 224) (BU., U.). Gibt bei Einw. von Chromschwefelsäure Benzochinon (BU., U.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° unter Bildung von Anilin und Hydrazin gespalten (BU., U.). Liefert beim Kochen mit Methyljodid in Methanol 1.2-Dimethyl-4.N[3].N[5]-triphenyl-guanazol (S. 199), mit Äthyljodid eine nicht näher beschriebene Äthylverbindung [Nadeln; F: 159—160°] (BU., U., *B.* **35**, 1722). — $C_{20}H_{17}N_5 + HCl$. Nadeln. Gibt beim Erhitzen auf 100° den Chlorwasserstoff teilweise ab und schmilzt unscharf bei 127° (BU., U.). Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Diacetylderivat $C_{24}H_{21}O_2N_5 = C_{20}H_{15}N_5(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.N[3].N[5]-Triphenylguanazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1722). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218°.

2-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-1-phenyl-urazol

$$C_9H_9O_2N_3 = \begin{array}{l} \qquad OC\text{————}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (ACREE, *Am.* **27**, 129; *B.* **35**, 558) oder beim Schütteln mit 1,25 Mol Dimethylsulfat in Kalilauge (A., *Am.* **38**, 64) oder, in geringer Menge neben 1-Phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5), beim Behandeln mit wenig Diazomethan in Äther (A., *Am.* **38**, 57, 65; *B.* **36**, 3150). Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-urazols beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol (A., *Am.* **27**, 129; *B.* **35**, 558). Entsteht in geringer Menge neben

2.4-Dimethyl-1-phenyl-semicarbazid beim Aufkochen von 2.4-Dimethyl-1-phenyl-urazol mit 5%iger Natronlauge (BUSCH, *B.* **35**, 1564). Aus 4-Amino-2-methyl-1-phenyl-urazol in alkoh. Salzsäure beim Behandeln mit Nitrit-Lösung unter Kühlung (B., HEINRICHS, *B.* **33**, 463; vgl. B., *B.* **35**, 971). — Nadeln. F: 183° (A., *Am.* **27**, 129; *B.* **35**, 558), 185° (A., SHADINGER, *Am.* **39**, 133), 182—185° (B., H., *B.* **33**, 463). Leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen (A., *B.* **35**, 558). Elektrolytische Dissoziationskonstante k (berechnet aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen) bei 25°: $0,65 \cdot 10^{-7}$ (A., SH.). Verhält sich bei der Titration mit Alkalilaugen wie eine einbasische Säure (A., *B.* **35**, 558; *Am.* **27**, 129; **38**, 42). — Ist beständig beim Eindampfen mit konz. Salzsäure (A., *B.* **35**, 558) und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (B., *B.* **35**, 1562). Beim Behandeln der Salze mit Alkylhaloiden in verschiedenen Lösungsmitteln entstehen unabhängig von der Konzentration je nach Art des Alkylhaloids, des Salzes und des Lösungsmittels wechselnde Mengen von N- und O-Alkylverbindungen: mit Äthyljodid in 40%igem Alkohol gibt das Natriumsalz 93% 2-Methyl-4-äthyl-1-phenyl-urazol und 7% nicht näher beschriebene O-Äthylverbindung, das Silbersalz 10% 2-Methyl-4-äthyl-1-phenyl-urazol und 90% O-Äthylverbindung (A., JOHNSON, BRUNEL, SHADINGER, NIRDLINGER, *B.* **41**, 3204, 3215, 3231). Reaktionsverlauf bei der Einw. von aliphatischen Diazokohlenwasserstoffen: A., J., BR., SH., N., *B.* **41**, 3235. — $NaC_9H_8O_2N_3 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (A., SH.). — $AgC_9H_8O_2N_3$. F: 250° (Zers.) (A., *Am.* **27**, 129; *B.* **35**, 558). Sehr leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in verd. Salpetersäure.

4-Methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-1-phenyl-urazol
$C_9H_9O_2N_3 = \begin{matrix} OC\text{———}N\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. Zur Desmotropie vgl. ACREE, JOHNSON, BRUNEL, SHADINGER, NIRDLINGER, *B.* **41**, 3200. — *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid beim Erhitzen mit N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff auf 200° (ACREE, *B.* **35**, 558; *Am.* **27**, 130). Aus 4-Methyl-2-phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2332). Aus 4-Methyl-2-phenyl-3-thio-urazol beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (BU., OPFERMANN, *B.* **37**, 2337). Aus dem Kaliumsalz des 4-Methyl-2-phenyl-3-thio-urazols beim Kochen mit Methyljodid in 50%igem Alkohol (A., *Am.* **38**, 67). Aus 4-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-urazol, 4-Methyl-1-phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5), 4-Methyl-1-phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) oder 4-Methyl-1-phenyl-3-acetoxy-1.2.4-triazolon-(5) beim Eindampfen mit konzentrierter oder alkoholischer Salzsäure (A., *Am.* **38**, 68, 69, 74, 88; *B.* **36**, 3149, 3150). — Nadeln (aus Eisessig, Alkohol oder Wasser). F: 225° (A.), 224° (BU., H.). Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und heißem Wasser, kaum löslich in Äther, unlöslich in Ligroin; sehr leicht löslich in Ammoniak, Alkalicarbonat-Lösungen und Alkalilaugen (BU., H.; A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k (berechnet aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen) bei 25°: $0,11 \cdot 10^{-4}$ (A., SH., *Am.* **39**, 138). — Ist beim Erhitzen mit konz. Salzsäure beständig (A., *B.* **35**, 559; *Am.* **27**, 130). Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkylhaloiden in verschiedenen Lösungsmitteln unabhängig von der Konzentration je nach Art des Alkylhaloides, des Salzes und des Lösungsmittels wechselnde Mengen N- und O-Alkylverbindungen (A., J., BR., SH., N., *B.* **41**, 3225; A., *Am.* **37**, 79). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung (A., *B.* **35**, 559; *Am.* **27**, 130). — Natriumsalz. Nadeln (BU., H.). — $AgC_9H_8O_2N_3$. F: 225° (Zers.) (A., *B.* **35**, 559; *Am.* **27**, 130).

1-Methyl-4-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1-Methyl-4-phenyl-urazol
$C_9H_9O_2N_3 = \begin{matrix} OC\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Methyl-4-phenyl-3-thio-urazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (MARCKWALD, SEDLACZEK, *B.* **29**, 2927; BUSCH, *B.* **35**, 975). — Krystalle. F: 188°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Zeigt saure Eigenschaften.

2-Methyl-1-phenyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-1-phenyl-guanazol
$C_9H_{11}N_5 = \begin{matrix} HN:C\text{————}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem N-Methyl-N'-phenyl-hydrazin beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 130° (PELLIZZARI, *G.* **24** I, 489). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-guanazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (P., RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 483). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 208° (Zers.) (P.; P., R.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{11}N_5 + HCl$. Prismen. Schmilzt nicht bis 275° (P.). Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{11}N_5 + HI$. Gelbliche Nadeln. F: 258° (P., R.). — $C_9H_{11}N_5 + HNO_3$. Gelbliche Krystalle. F: 245° (Zers.) (P.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_9H_{11}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (P.).

2.4-Dimethyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2.4-Dimethyl-1-phenyl-urazol $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{———}N\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-urazol beim Erhitzen mit 2 Mol Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (Busch, *B.* **35**, 1563; vgl. Pinner, *B.* **21**, 1224) oder beim Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat in Kalilauge (Acree, *Am.* **38**, 69). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 93—95° (B.), 95° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, schwerer in Äther. — Wird bei wiederholtem Eindampfen mit alkoh. Salzsäure nicht verändert (A.). Liefert beim Aufkochen mit 5%iger Natronlauge 2.4-Dimethyl-1-phenyl-semicarbazid und wenig 2-Methyl-1-phenyl-urazol (B., *B.* **35**, 1564).

1.2-Dimethyl-4-phenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-triazolidin, 1.2-Dimethyl-4.N³.N⁵-triphenyl-guanazol $C_{22}H_{21}N_5$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 4.N³.N⁵-Triphenyl-guanazol beim Kochen mit Methyljodid in Methanol (Busch, Ulmer, *B.* **35**, 1722). — Prismen (aus Alkohol). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol.

4-Äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Äthyl-1-phenyl-urazol $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{———}N\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Äthyl-2-phenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Behandeln mit verd. Natronlauge (Busch, Heinrichs, *B.* **34**, 2334). — Blätter (aus Alkohol). F: 174°.

2-Methyl-4-äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-äthyl-1-phenyl-urazol $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{———}N\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-urazol beim Kochen mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (Acree, *Am.* **38**, 76; vgl. auch A., Johnson, Brunel, Shadinger, Nirdlinger, *B.* **41**, 3231). — Krystalle (aus verdünntem alkalihaltigem Alkohol). F: 113°. Wird beim Eindampfen mit konz. Salzsäure nicht verändert.

1.4-Diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1.4-Diphenyl-urazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid beim Erwärmen mit überschüssigem Phosgen in Benzol-Toluol auf dem Wasserbad (Busch, Frey, *B.* **36**, 1367). Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (B., Heinrichs, *B.* **34**, 2336). Aus 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (B., *B.* **35**, 974). — Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Eisessig). F: 163° (B., F.; B., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin (B., H.). Zeigt saure Eigenschaften (B., H.). — Ist gegen wäßr. Mineralsäuren und Alkalilaugen beständig, wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr oberhalb 130° zersetzt (B., H.). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad unter Druck 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol (B., H.; vgl. a. B., *B.* **35**, 1562). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylbromid in Alkohol im Rohr auf 100° 2-Äthyl-1.4-diphenyl-urazol (Wheeler, Statiropoulos, *Am.* **34**, 123). Aus dem Silbersalz entsteht bei längerer Einw. von Äthyljodid in Äther in der Kälte 1.4-Diphenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) (Wh., St.). — $NaC_{14}H_{10}O_2N_3 + 4(?)H_2O$. Nadeln (B., H.). — Kaliumsalz. Nadeln (B., H.). — Calciumsalz. Blättchen. Löslich in heißem Wasser (B., H.).

1.4-Diphenyl-5-oxo-3-phenylimino-1.2.4-triazolidin, 1.4-Diphenyl-urazol-anil-(3) bezw. 1.4-Diphenyl-3-anilino-1.2.4-triazolon-(5) $C_{20}H_{16}ON_4$ = $\begin{matrix} OC\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus N″-Anilino-N.N′-diphenyl-guanidin bei Einw. von Phosgen in Benzol (Schall, *J. pr.* [2] **61**, 442). Aus der Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_4$ (S. 200) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—180° (Sch., *B.* **26**, 1184) oder mit alkoh. Kalilauge (Sch., *J. pr.* [2] **61**, 441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (Sch., *B.* **26**, 1185). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, löslich in Eisessig (Sch., *B.* **26**, 1185). — Pikrat $C_{20}H_{16}ON_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln (aus Xylol) (Sch., *B.* **26**, 1186). F: 132° (Sch., *J. pr.* [2] **61**, 442).

Tribromderivat $C_{20}H_{13}ON_4Br_3$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-urazol-anil-(3) beim Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig (Schall, *B.* **26**, 1186). — Nadeln (aus Benzol). F: 227°. Sehr leicht löslich in Äther, unlöslich in siedendem Alkohol.

Dinitroderivat $C_{20}H_{14}O_5N_6 = C_{20}H_{14}ON_4(NO_2)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen einer 3%igen Lösung von 1.4-Diphenyl-urazol-anil-(3) in Eisessig mit konz. Salpetersäure (D: 1,48) (SCHALL, *B.* **26**, 1186). — Rote Tafeln (aus Eisessig). F: 253°.

Trinitroderivat $C_{20}H_{13}O_7N_7 = C_{20}H_{13}ON_4(NO_2)_3$. *B.* Aus einer 7%igen Lösung von 1.4-Diphenyl-urazol-anil-(3) in Eisessig bei Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,48) bei Zimmertemperatur (SCHALL, *B.* **26**, 1186). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 363°.

1.4 - Diphenyl - 3.5 - bis - phenylimino - 1.2.4 - triazolidin bezw. **1.4 - Diphenyl-3-anilino-5-phenylimino-1.2.4-triazolin, 1.4-Diphenyl-3-anilino-1.2.4-triazolon-(5)-anil** $C_{26}H_{21}N_5$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{———}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{—}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$, **1.4.N³.N⁵-Tetraphenyl-guanazol.** Zur Konstitution vgl. SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 268; BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1718. — *B.* Aus N.N'-Diphenyl-guanidin (SCH., *B.* **26**, 1181) oder aus N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 440) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin. Aus 2 Mol Carbodiphenylimid beim Vermischen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Benzol, Abdunsten und Erhitzen des Rückstandes auf ca. 190° (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 268; *B.* **26**, 1182). Aus S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid und Carbodiphenylimid beim Erhitzen auf 190° (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 269). Aus N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (MARCKWALD, WOLFF, *B.* **25**, 3119) oder beim Erhitzen mit 1 Mol Carbodiphenylimid auf 185° (WESSEL, *B.* **21**, 2275). — Blättchen (aus Alkohol) (WE.), Krystalle (aus Toluol) (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 269). F: 200° (WE.), 201° (M., Wo.), 204° (SCH., *B.* **26**, 1182). Unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, leichter in siedendem Benzol (WE.), löslich in Toluol (M., Wo.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° unter Bildung von Anilin zersetzt (SCH., *B.* **26**, 1182). Zur Einw. von Methyljodid vgl. SCH., *B.* **26**, 1190; *J. pr.* [2] **61**, 443; **64**, 273; **66**, 576. Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 170—180° 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol-anil-(5) (S. 215) (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 444 Anm.; **64**, 270). — $C_{26}H_{21}N_5 + HCl$. Blättchen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und heißem Wasser (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 269 Anm. 1; WE.). — $2C_{26}H_{21}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. Leicht zersetzlich (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 269 Anm. 1; WE.). — Pikrat $C_{26}H_{21}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. F: 240° (Zers.) (SCH., *J. pr.* [2] **64**, 269 Anm. 1; M., Wo.).

Monoacetylderivat $C_{28}H_{23}ON_5$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{————}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{array}$ oder $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{—}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 1.4.N³.N⁵-Tetraphenyl-guanazol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° (SCHALL, *B.* **26**, 1182; vgl. SCH., *J. pr.* [2] **64**, 269 Anm. 1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, heißem Alkohol, heißem Benzol und heißem Toluol. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 170—180° ein (nicht näher beschriebenes) Monoacetylderivat des 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol-anils-(5) [F: 157—158°] (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 444 Anm. 1; **64**, 270).

Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{————}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{array}$ oder $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{————}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{—}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus dem Monoacetylderivat $C_{28}H_{23}ON_5$ (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200° (SCHALL, *B.* **26**, 1182; vgl. SCH., *J. pr.* [2] **61**, 441) oder beim Behandeln mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad in Gegenwart von konz. Natriumcarbonat-Lösung (SCH., *B.* **26**, 1183). — Blättchen (aus Alkohol). F: 170° (SCH.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—180° oder mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-urazol-anil-(3) (S. 199) (SCH.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig auf 100° ein Mononitroderivat $C_{20}H_{15}O_3N_5$ (s. u.) (SCH.).

Tribromderivat $C_{22}H_{15}O_2N_4Br_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_4$ beim Kochen mit Brom in essigsaurer Lösung (SCHALL, *B.* **26**, 1184). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224° bis 225°. Leicht löslich in warmem Benzol, Toluol und Xylol, schwer in siedendem Eisessig.

Verbindung $C_{20}H_{15}O_3N_5 = C_{20}H_{15}ON_4\cdot NO_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{18}O_2N_4$ (s. o.) beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure und Eisessig auf 100° (SCHALL, *B.* **26**, 1184). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 197,5°. Verflüchtigt sich unter Zersetzung bei 272°. Färbt sich an der Luft rosa.

Monobenzoylderivat des 1.4.N³.N⁵-Tetraphenyl-guanazols $C_{33}H_{25}ON_5$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{————}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C:N\cdot C_6H_5\end{array}$ oder $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\text{—}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus

1.4.N³.N⁵-Tetraphenyl-guanazol beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 140—150° (SCHALL, *B.* **26**, 1187; *J. pr.* [2] **64**, 269 Anm. 1). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 149°. Sehr schwer löslich in kaltem Äther und Ligroin.

Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{matrix} OC & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C & : & N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot & & CO \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} OC & \text{——} & N\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Monobenzoylderivat $C_{33}H_{25}ON_5$ (s. o.) beim Kochen mit konz. Soda-Lösung (SCHALL, *B.* **26**, 1187). — Nadeln (aus Benzol). F: 172°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Chloroform, Eisessig, siedendem Benzol und Xylol.

Bromderivat $C_{27}H_{19}O_2N_4Br$. *B.* Aus der Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_4$ (s. o.) beim Erwärmen mit Brom in Eisessig (SCHALL, *B.* **26**, 1188). — F: 154°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Xylol. — Wird beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt.

Dinitroderivat $C_{27}H_{18}O_6N_6 = C_{27}H_{18}O_2N_4(NO_2)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_4$ (s. o.) beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (SCHALL, *B.* **26**, 1188). — Krystalle mit 1 Mol Essigsäure (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). Verliert die Krystallessigsäure im Vakuumexsiccator über Ätzkalk. Schmilzt essigsäurefrei bei 200°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol und Eisessig.

Nitrosoderivat $C_{26}H_{20}ON_6$ (?) = $C_{26}H_{20}N_5\cdot NO$ (?). *B.* Aus 1.4.N³.N⁵-Tetraphenylguanazol beim Behandeln mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung unter Eiskühlung (SCHALL, *J. pr.* [2] **61**, 441; **66**, 579). — F: ca. 112° (Zers.). Ist sehr zersetzlich.

2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot & & CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* **35**, 1562. — *B.* Aus 1.4-Diphenyl-urazol beim Erwärmen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad unter Druck (B., HEINRICHS, *B.* **34**, 2337). Aus dem Natriumsalz des 2.4-Diphenyl-3-thio-urazols (S. 214) beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol (B., REINHARDT, LIMPACH, *B.* **42**, 4769). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (B., H.; B., R., L.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol (B., H.). — Ist gegen siedende Jodwasserstoffsäure beständig (B.).

2-Äthyl-1.4-diphenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Äthyl-1.4-diphenyl-urazol $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot & & CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1.4-Diphenyl-urazols beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylbromid in Alkohol im Rohr auf 100° (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 123). — Prismen (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser.

1-o-Tolyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-o-Tolyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_9H_9O_2N_3$ = $\begin{matrix} OC & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot & & CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-o-Tolyl-urazol.** *B.* Aus salzsaurem o-Tolylhydrazin beim Erhitzen mit 4 Mol Harnstoff auf 200° (PINNER, *B.* **21**, 1221). — Blättchen. F: 170°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak mit roter Farbe.

4-o-Tolyl-5-oxo-3-o-tolylimino-1.2.4-triazolidin, 4-o-Tolyl-urazol-o-tolylimid-(3) bezw. **4-o-Tolyl-3-o-toluidino-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{16}H_{16}ON_4$ = $\begin{matrix} OC & \text{——} & N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ | & & | \\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC & \text{——} & N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ | & & | \\ HN\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Phenyl-1-[N.N'-di-o-tolyl-guanyl]-semicarbazid beim Schmelzen (BUSCH, *J. pr.* [2] **74**, 548). — Prismen (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, kaum in Ligroin und Wasser.

1-o-Tolyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-o-Tolyl-3.5-diamino-1.2.4-triazol** $C_9H_{11}N_5$ = $\begin{matrix} HN:C & \text{——} & NH \\ | & & | \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & = & N \\ | & & | \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-o-Tolyl-guanazol.** *B.* Aus salzsaurem o-Tolylhydrazin beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 135° (PELLIZZARI, *G.* **24** I, 486). — Rötliche Krystalle (aus Wasser). F: 159°. Schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Wasser. — $C_9H_{11}N_5$ + HCl. Krystalle. F: 202°. — $C_9H_{11}N_5 + HNO_3$. Prismen. F: 226°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{11}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 212°. Schwer löslich in Wasser.

1-p-Tolyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-p-Tolyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_9H_9O_2N_3 = \begin{array}{c} OC\text{——}NH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} OC\text{——}NH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-p-Tolyl-urazol.** *B.* Aus p-Tolylhydrazin beim Erhitzen mit 4 Mol Harnstoff auf 160—170° (PINNER, *B.* **21**, 1222). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 274° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser.

1-p-Tolyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-p-Tolyl-3.5-diamino-1.2.4-triazol** $C_9H_{11}N_5 = \begin{array}{c} HN:C\text{——}NH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} H_2N\cdot C\text{==}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-p-Tolyl-guanazol.** *B.* Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 140—200° (PELLIZZARI, *G.* **24** I, 484). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 172°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol. Löslich in Säuren. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $C_9H_{11}N_5 + HCl$. Nadeln. F: 256°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_9H_{11}N_5 + HNO_3$. Nadeln. F: 155°. — $2C_9H_{11}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_9H_{11}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 218°.

4-p-Tolyl-3.5-bis-p-tolylimino-1.2.4-triazolidin bezw. **4-p-Tolyl-3.5-di-p-toluidino-1.2.4-triazol** $C_{23}H_{23}N_5 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4.N³.N⁵-Tri-p-tolyl-guanazol.** *B.* Aus N''-Amino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin beim Erhitzen auf 200° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1723). — Blättchen (aus Alkohol). F: 223—224°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert bei Einw. von Oxydationsmitteln Tri-p-tolyl-dehydroguanazol (S. 224). — $C_{23}H_{23}N_5 + HCl$. Nadeln. Schmilzt unscharf gegen 105°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{27}H_{27}O_2N_5 = C_{23}H_{21}N_5(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.N³.N⁵-Tri-p-tolyl-guanazol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1724). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

4-Phenyl-1-p-tolyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-1-p-tolyl-urazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c} OC\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Behandeln mit Natronlauge (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2338). — Blätter (aus Alkohol). F: 201°. Löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-4-p-tolyl-urazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c} OC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-4-p-tolyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Behandeln mit verd. Natronlauge (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2338). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189—190°. Fast unlöslich in Äther und Benzol.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-bis-p-tolylimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-4-p-tolyl-3-p-toluidino-5-p-tolylimino-1.2.4-triazolin, 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-p-toluidino-1.2.4-triazolon-(5)-p-tolylimid** $C_{29}H_{27}N_5 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$, **1-Phenyl-4.N³.N⁵-tri-p-tolyl-guanazol.** Zur Konstitution vgl. SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 269 Anm. 1. — *B.* Aus N''-Anilino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin beim Erhitzen mit 1 Mol Di-p-tolyl-carbodiimid im Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrom auf 190—195° (WESSEL, *B.* **21**, 2276; SCH., *J. pr.* [2] **61**, 446). — Blättchen. Schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163° (W.), aus Benzol bei 170—171° (SCH.). Sehr schwer löslich in heißem Äther (W.). — Wird durch siedenden Alkohol zersetzt (SCH.). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 170—180° p-Tolylsenföl und eine nicht näher beschriebene, bei 150—151° schmelzende Verbindung (SCH.). — $C_{29}H_{27}N_5 + HCl$ (W.). — $2C_{29}H_{27}N_5 + 2HCl + PtCl_4$ (W.).

Monoacetylderivat $C_{31}H_{29}ON_5 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.N³.N⁵-tri-p-tolyl-guanazol und Essigsäureanhydrid (SCHALL, *J. pr.* [2] **61**, 448). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

1-Phenyl-4-benzyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-4-benzyl-urazol $C_{15}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzyl-semicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester durch Behandeln mit verd. Natronlauge (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2335). — Tafeln (aus Alkohol). F: 232°. Löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1-α-Naphthyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-α-Naphthyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{12}H_9O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-α-Naphthyl-urazol.** *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Amino-1-α-naphthyl-urazol (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2324). — Nadeln (aus Wasser). F: 233° bis 234°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

1-α-Naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-α-Naphthyl-3.5-diamino-1.2.4-triazol** $C_{12}H_{11}N_5 = \begin{array}{l} HN:C\text{——}NH \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{==}N \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-α-Naphthyl-guanazol.** *B.* Aus salzsaurem α-Naphthylhydrazin beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 140—150° (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 510). — Nadeln (aus Wasser). F: 230°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Benzol. — $C_{12}H_{11}N_5+HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 273°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1-β-Naphthyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **1-β-Naphthyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{12}H_9O_2N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-β-Naphthyl-urazol.** *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Amino-1-β-naphthyl-urazol (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 287°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verd. Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen.

1-β-Naphthyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin bezw. **1-β-Naphthyl-3.5-diamino-1.2.4-triazol** $C_{12}H_{11}N_5 = \begin{array}{l} HN:C\text{——}NH \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{==}N \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-β-Naphthyl-guanazol.** *B.* Aus salzsaurem β-Naphthylhydrazin beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 145—150° (PELLIZZARI, *G.* **24** I, 488). — Blättchen (aus Wasser). F: 199°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{11}N_5+HCl+3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 255°. — $2C_{12}H_{11}N_5+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

4-β-Naphthyl-3.5-bis-β-naphthylimino-1.2.4-triazolidin bezw. **4-β-Naphthyl-3.5-bis-β-naphthylamino-1.2.4-triazol** $C_{32}H_{23}N_5 = \begin{array}{l} C_{10}H_7\cdot N:C\text{——}N\cdot C_{10}H_7 \\ HN\cdot NH\cdot C:N\cdot C_{10}H_7 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_{10}H_7\cdot NH\cdot C\text{——}N\cdot C_{10}H_7 \\ N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_{10}H_7 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **4.N³.N⁵-Tri-β-naphthyl-guanazol.** *B.* Aus N''-Amino-N.N'-di-β-naphthyl-guanidin beim Erhitzen auf 230° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1726). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit salpetriger Säure ein nicht näher beschriebenes Dehydroguanazol, das sich in Alkohol oder Benzol mit tiefblauer Farbe löst.

b) N-Derivate des Urazols, entstanden durch Kuppelung mit Carbonsäuren.

1-Acetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1-Acetyl-urazol $C_4H_5O_3N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1.2-Diacetyl-urazol (S. 204) mit Wasser (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). — Krystalle (aus Wasser). F: 221,5°.

1-Phenyl-2-acetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Phenyl-1-acetyl-urazol $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{array}{l} OC\text{——}NH \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 2-Phenyl-1.4-diacetyl-urazol beim Kochen von 1-Phenyl-urazol mit Acetanhydrid (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 172; CUNEO, *C.* **1898** I, 39; ACREE, *Am.* **38**, 81; vgl. PINNER, *B.* **21**, 1224). Durch Einw. von Acetylchlorid auf das Silbersalz des 1-Phenyl-urazols in Benzol (A., *B.* **36**, 3143 Anm. 2; *Am.* **31**, 188; **38**, 81, 84, 85; vgl. A., *Am.* **27**, 123; WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**,

37). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 170° (TH., SCH.), 173—175° (A., *Am.* **38**, 82), 175° (C.). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (A., *Am.* **38**, 82). — Frisch dargestelltes 2-Phenyl-1-acetyl-urazol enthält anscheinend wechselnde Mengen 1-Phenyl-3-acetoxy-1.2.4-triazolon-(5), das sich beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren in 2-Phenyl-1-acetyl-urazol umlagert (A., *Am.* **32**, 608; **38**, 80). 2-Phenyl-1-acetyl-urazol gibt mit äther. Diazomethan-Lösung 4-Methyl-2-phenyl-1-acetyl-urazol (s. u.); bei einigen mit frisch dargestelltem 2-Phenyl-1-acetyl-urazol ausgeführten Versuchen wurde eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 94° [vielleicht 4-Methyl-1-phenyl-3-acetoxy-1.2.4-triazolon-(5)] erhalten, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Aufbewahren in 4-Methyl-1-phenyl-2-acetyl-urazol überging (A., *B.* **36**, 3143 Anm. 2, 3151; *Am.* **32**, 608; **38**, 83, 87, 89). — $AgC_{10}H_8O_3N_3 + H_2O$. Krystalle (A., *Am.* **38**, 86).

4-Methyl-1-phenyl-2-acetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-2-phenyl-1-acetyl-urazol $C_{11}H_{11}O_3N_3 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-methyl-urazol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder beim Behandeln des in Äther suspendierten Silbersalzes mit Acetylchlorid (ACREE, *Am.* **32**, 609; **38**, 88, 89; vgl. BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2333). Durch Einw. von äther. Diazomethan-Lösung auf 2-Phenyl-1-acetyl-urazol (A., *Am.* **38**, 89). Aus der Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (s. im vorangehenden Artikel) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Aufbewahren (A., *B.* **36**, 3143 Anm. 2, 3151; *Am.* **32**, 608; **38**, 83, 87, 89). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—115° (A., *Am.* **32**, 607 Anm. 3).

1.4-Diphenyl-2-acetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2.4-Diphenyl-1-acetyl-urazol $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-urazol mit Acetanhydrid (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **34**, 2337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

1.2-Diacetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 1.2-Diacetyl-urazol $C_6H_7O_4N_3 = \begin{array}{l}OC\text{———}NH\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Urazol mit Essigsäureanhydrid (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). — Blätter (aus Alkohol). F: 206°. Unlöslich in Äther. Reagiert sauer. — Geht beim Kochen mit Wasser in 1-Acetyl-urazol über. Liefert bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid Triacetylurazol.

1-Phenyl-2.4-diacetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 2-Phenyl-1.4-diacetyl-urazol $C_{12}H_{11}O_4N_3 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Neben 2-Phenyl-1-acetyl-urazol beim Kochen von 1-Phenyl-urazol mit Acetanhydrid (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 171). Beim Kochen von 2-Phenyl-1-acetyl-urazol mit Acetanhydrid (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-diacetoxy-1.2.4-triazol (S. 122) auf 120—140° (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **30**, 38). — Nadeln (aus Benzol). F: 164° (C.), 162—163° (TH., SCH.), 162° (WH., J.). — Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Phenyl-1-acetyl-urazol (TH., SCH.; WH., J.).

1.2.4-Triacetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, Triacetylurazol $C_8H_9O_5N_3 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CO\cdot CH_3\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1.2-Diacetyl-urazol mit 6 Tln. Acetanhydrid (CUNEO, *C.* **1898** I, 39). — Prismen (aus Benzol). F: 138°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1.2-Diacetyl-urazol. Wird bei längerem Kochen mit Acetanhydrid unter Bildung von Acetamid zersetzt.

4-Methyl-1-phenyl-2-benzoyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-urazol $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Schütteln von 4-Methyl-1-phenyl-urazol mit 1 Mol Kalilauge und 1 Mol Benzoylchlorid (ACREE, *Am.* **38**, 68). — F: 185°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 4-Methyl-1-phenyl-urazol.

c) N-Derivate des Urazols, entstanden durch Kuppelung mit Hydroxylamin.

4-Amino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-urazol, „Urazin" $C_2H_4O_2N_4 = \begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH_2\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* **40**, 2093; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 422. Das Molekulargewicht ist in Wasser ebullioskopisch bestimmt (PURGOTTI, *R. A. L.* [5] **6** I, 419; *G.* **27** II, 65). — *B.* Beim Eintragen einer wäßr. Lösung

von N.N'-Dichlor-harnstoff in konz. Ammoniak (CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 237). Das Hydrazinsalz entsteht beim Erhitzen von Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 98) mit 2 Mol Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 481; vgl. C., H., *B.* **27**, 2684). Beim Erhitzen von Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diamid mit 1 Mol Hydrazinsulfat auf 210—215° (PURGOTTI, *R. A. L.* [5] **6** I, 417; *G.* **27** II, 63; *C.* **1897** II, 569). Beim Erhitzen von Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid auf 200—226° (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 442). — Prismen (aus Wasser). Monoklin (PU., *R. A. L.* [5] **6** I, 418; *G.* **27** II, 64). F: 276° (PE., R.), 270° (CU., H.), 266—267° (Zers.) (PU.); zersetzt sich von ca. 260° an, schmilzt bei ca. 270° (CH.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr schwer in siedendem Eisessig, unlöslich in Äther (CU., H.; PU.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung, aber nicht FEHLINGsche Lösung (PU.). Bei der Einw. von Eisenchlorid, salpetriger Säure, stickoxydhaltiger Salpetersäure oder Kaliumpermanganat-Lösung entsteht ein gelbes bis rotes Produkt, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt (CU., H.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (CU., H.) oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (CH.) in Kohlendioxyd und das entsprechende Hydrazinsalz gespalten. Einw. von Phosphorpentasulfid: PU., VIGANÒ, *G.* **31** II, 551. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 150° eine Verbindung $C_4H_{10}O_2N_4I_2$ (s. u.) (PU., V., *G.* **31** II, 557). Gibt beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Benzaldehyd 4-Benzalamino-urazol (CU., H.). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Acetophenon auf 200—205° Methylphenylketazin, beim Erhitzen mit 4 Tln. Benzophenon auf 250—260° Diphenylketazin (PU., V., *G.* **31** II, 560; vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 422, 430, 432). Gibt bei 8—10-stdg. Kochen mit Eisessig ein Diacetylderivat (s. u.) (PU., V., *G.* **31** II, 555). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure rotviolett (PU.). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (CU., H.) oder bei Einw. von höchst konzentrierter Salpetersäure (PU.) tritt unter starker Gasentwicklung eine vorübergehende Purpurrotfärbung auf. — $NH_4C_2H_3O_2N_4 + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion (CU., H., *J. pr.* [2] **52**, 484). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_2H_4O_2N_4$. Prismen. F: 197° (CU., H., *J. pr.* [2] **52**, 482). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $AgC_2H_3O_2N_4$. Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser (PU., *R. A. L.* [5] **6** I, 419; *G.* **27** II, 66); leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak (CU., H., *J. pr.* [2] **52**, 485; PU.). — $Ba(C_2H_3O_2N_4)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Gibt das Krystallwasser außerordentlich schwer ab (CU., H., *J. pr.* [2] **52**, 484). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_4H_{10}O_2N_4I_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-urazol mit 1 Tl. Methyljodid und 4 Tln. Methanol im Rohr auf 150° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 557). — Blättrige Krystalle. Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Monoacetylderivat $C_4H_6O_3N_4 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot NH_2\\ |\qquad\quad\; |\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ \;|\qquad\; |\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen des Diacetylderivats (s. u.) mit Wasser (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 556). — Blättchen. Zersetzt sich bei 235°, ohne zu schmelzen. In der Kälte schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Diacetylderivat $C_6H_8O_4N_4 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ |\qquad\quad\; |\\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot N(CO\cdot CH_3)_2\\ \;|\qquad\; |\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$. *B.* Bei 8—10-stdg. Kochen von 4-Amino-urazol mit Eisessig (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 555). — Gelblicher Sirup. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser das Monoacetylderivat (s. o.).

4-Isopropylidenamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Isopropylidenamino-urazol $C_5H_8O_2N_4 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot N:C(CH_3)_2\\ \;|\qquad\; |\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Amino-urazol mit Aceton (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 559). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in kaltem Eisessig und in Äther.

4-Benzalamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Benzalamino-urazol $C_9H_8O_2N_4 = \begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ \;|\qquad\; |\\ HN\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 4-Amino-urazol mit Benzaldehyd (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 485). — Nadeln (aus Wasser). F: 253°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

4-[3-Nitro-benzalamino]-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-[3-Nitro-benzalamino]-urazol $C_9H_7O_4N_5$ = OC——N·N:CH·C_6H_4·NO_2 / HN·NH·CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-urazol mit 3-Nitro-benzaldehyd auf 150° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* 31 II, 559). — Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther.

4-Salicylalamino-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Salicylalamino-urazol $C_9H_8O_3N_4$ = OC——N·N:CH·C_6H_4·OH / HN·NH·CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-urazol mit Salicylaldehyd auf 190—200° (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* 31 II, 558). — Blättchen (aus Alkohol). F: 219°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser.

4-Amino-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin bezw. **3.4.5-Triamino-1.2.4-triazol** $C_2H_6N_6$ = HN:C——N·NH_2 / HN·NH·C:NH bezw. H_2N·C——N·NH_2 / N·N:C·NH_2 bezw. weitere desmotrope Form, **4-Amino-guanazol, „Guanazin"**. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] 75, 423; PELLIZZARI, REPETTO, *G.* 37 II, 319. — *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von 1 Mol Bromcyan auf 1 Mol Hydrazin in kaltem Wasser (P., CANTONI, *G.* 35 I, 300; vgl. P., C., *B.* 38, 283) und bei der Einw. von Bromcyan auf bromwasserstoffsaures N.N'-Diamino-guanidin in Wasser (P., C., *G.* 35 I, 302); man erhält die freie Base durch mehrstündiges Erhitzen des Hydrobromids mit Bleihydroxyd und Wasser auf 100° (P., R., *G.* 37 II, 321). — Fast farblose Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 257° (Zers.) (P., R.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich oder fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (P., R.). Reagiert stark alkalisch (P., R.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (P., C.; P., R.). Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin in siedendem Alkohol Dibenzal-[4-amino-guanazol] (Syst. No. 3990) (P., R.). Gibt bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit Acetanhydrid Triacetyl-[4-amino-guanazol] (s. u.); bei mehrstündigem Kochen entsteht daneben eine bei 262° schmelzende Substanz (P., R.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (P., R.). — $C_2H_6N_6$ + HBr. F: 267° (Zers.) (P., C.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. — $2C_2H_6N_6 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 275° (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_2H_6N_6 + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 210° (P., R.). Verpufft beim Erhitzen auf einem Platinblech. — Pikrat $C_2H_6N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 276° (P., C.). — Acetat $C_2H_6N_6 + C_2H_4O_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 175° (P., R.). Zerfällt beim Trocknen bei 100° bis 110° in die Komponenten.

Triacetyl-[4-amino-guanazol] $C_8H_{12}O_3N_6 = C_2H_3N_6(CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 4-Amino-guanazol mit Acetanhydrid (PELLIZZARI, REPETTO, *G.* 37 II, 324). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°.

4-Ureido-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, 4-Ureido-guanazol $C_3H_7ON_7$ = HN:C——N·NH·CO·NH_2 / HN·NH·C:NH bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Amino-guanazol und Kaliumcyanat in bromwasserstoffsaurer Lösung (PELLIZZARI, REPETTO, *G.* 37 II, 325). — $C_3H_7ON_7$ + HBr. Krystallpulver. F: 221°. Zersetzt sich bei Einw. von siedendem Wasser unter Bildung von 4-Amino-guanazol-hydrobromid, Kohlendioxyd und Ammoniak.

4-Amino-3.5-dihydrazono-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-urazol-dihydrazon bezw. **4-Amino-3.5-dihydrazino-1.2.4-triazol** $C_2H_8N_8$ = H_2N·N:C——N·NH_2 / HN·NH·C:N·NH_2 bezw. H_2N·NH·C——N·NH_2 / N·N:C·NH·NH_2 bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Guanidincarbonat (STOLLÉ, BOWLES, *B.* 41, 1101). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207° (Zers.); verpufft bei schnellem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, unlöslich in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte.

Tribenzalderivat $C_{23}H_{20}N_8$ = C_6H_5·CH:N·N:C——N·N:CH·C_6H_5 / HN·NH·C:N·N:CH·C_6H_5 bezw. C_6H_5·CH:N·NH·C——N·N:CH·C_6H_5 / N·N:C·NH·N:CH·C_6H_5 bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 4-Amino-urazol-dihydrazon und Benzaldehyd in salzsaurer Lösung (STOLLÉ, BOWLES, *B.* 41, 1102). — $C_{23}H_{20}N_8$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol). F: 230°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Amino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Amino-1-phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolon-(5)** $C_8H_8O_2N_4 = \begin{matrix} OC——N\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} OC—N\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot OH \end{matrix}$, **4-Amino-1-phenyl-urazol.** Zur Konstitution vgl. BUSCH, *C.* **1901** I, 936; *B.* **34**, 2313. — *B.* Durch Eintragen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-carbonsäurechlorid in 50%ige wäßrige Hydrazinhydrat-Lösung (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **33**, 460). Beim Erhitzen von 4-Diäthylamino-1-phenyl-urazol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure bis auf 240° (B., *B.* **34**, 2318). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 244—245° (B., H.). Schwer löslich in Benzol und Äther, fast unlöslich in Ligroin (B., H.). Leicht löslich in verd. Natronlauge, Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen (B., H.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und 80%iger Essigsäure 1-Phenyl-urazol (B., H.). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge 4-Amino-2-methyl-1-phenyl-urazol (S. 209) (B., H.; B., *B.* **35**, 1562). — $NaC_8H_7O_2N_4 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Natronlauge.

Triacetylderivat $C_{14}H_{14}O_5N_4 = C_2O_2N_4(C_6H_5)(CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1-phenyl-urazol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **33**, 461). — Blätter (aus Alkohol). F: 128°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser und Ligroin.

4-Methylamino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methylamino-1-phenyl-urazol $C_9H_{10}O_2N_4 = \begin{matrix} OC——N\cdot NH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Methylhydrazin auf Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-carbonsäurechlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit warmer verdünnter Natronlauge (BUSCH, *C.* **1901** I, 936). — Prismen (aus Alkohol). F: 174—175°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Eisessig. Löslich in Ammoniak und Soda-Lösung; wird aus alkal. Lösungen nur durch Mineralsäuren gefällt.

4-Diäthylamino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Diäthylamino-1-phenyl-urazol $C_{12}H_{16}O_2N_4 = \begin{matrix} OC——N\cdot N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1.1-Diäthyl-4-phenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(5)-äthylester mit verd. Natronlauge auf 70—80° (BUSCH, *C.* **1901** I, 937). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in siedendem Benzol, löslich in Äther und in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther (B., *C.* **1901** I, 937). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bis auf 240° 4-Amino-1-phenyl-urazol (B., *B.* **34**, 2318). Liefert beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge 4-Diäthylamino-2-äthyl-1-phenyl-urazol (S. 209) (B., *C.* **1901** I, 937; *B.* **35**, 1562; Priv.-Mitt.).

4-Anilino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-1-phenyl-urazol $C_{14}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix} OC——N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *C.* **1901** I, 933; *B.* **34**, 2313. — *B.* Durch Einw. einer Lösung von Phosgen in Toluol auf das in Äther suspendierte Kaliumsalz der Phenylhydrazin-β-carbonsäure (B., STERN, *J. pr.* [2] **60**, 237). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin-β-carbonsäure-methylester oder -äthylester auf 230—240° (HELLER, *A.* **263**, 282). Neben 1-Phenyl-urazol beim Erhitzen von 1-Phenyl-semicarbazid auf 160—170° (PINNER, *B.* **21**, 1225, 2329). Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf 1.5-Diphenyl-carbohydrazid in Gegenwart von Pyridin in siedendem Benzol (B., *C.* **1901** I, 935). Aus 2.5-Diphenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erhitzen auf 200° oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 40—50° (B., *C.* **1901** I, 935). Beim Kochen von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester mit verd. Natronlauge (RUPE, LABHARDT, *B.* **32**, 16). Beim Erhitzen von 4-Methylanilino-1-phenyl-urazol (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure bis auf 240° (B., *B.* **34**, 2317). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 264° (P., *B.* **21**, 1225). 1 g löst sich in ca. 70 cm^3 siedendem Eisessig (R., L.). Löslich in Alkalilaugen, Soda-Lösung und Ammoniak (H.; R., L.; B., *C.* **1901** I, 935); wird aus alkal. Lösungen durch Mineralsäuren, aber nicht durch Essigsäure gefällt (B.). Verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (ACREE, *B.* **35**, 562). — Wird durch einige Reduktionsmittel unter Bildung von Anilin und Ammoniak zersetzt (B., *C.* **1901** I, 935). Gibt mit Natriumnitrit in Eisessig + Alkohol bei —10° 4-Phenylnitrosamino-1-phenyl-urazol (B., *C.* **1901** I, 935). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge 4-Anilino-2-methyl-1-phenyl-urazol (B., *C.* **1901** I, 935; *B.* **35**, 1562, 1563 Anm. 1; Priv.-Mitt.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid allein das Monoacetylderivat (S. 208), beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 4-Acetylanilino-2-phenyl-1-acetyl-urazol (S. 210) (P., *B.* **21**, 2329; B., Priv.-Mitt.). — Gibt mit

alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung (A., *B.* **35**, 561). — $AgC_{14}H_{11}O_2N_4$. Amorph. Färbt sich bei 188° dunkel und zersetzt sich bei 204° (A.).

Monoacetylderivat $C_{16}H_{14}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. Konstitution nach Busch, Priv.-Mitt. — *B.* Beim Kochen von 4-Anilino-1-phenyl-urazol mit Acetanhydrid (Pinner, *B.* **21**, 2329; Rupe, Labhardt, *B.* **32**, 17). Durch Einw. von siedendem Acetanhydrid auf 1.4(oder 1.5)-Diphenyl-urazin (Syst. No. 4131) (Rolla, *G.* **38** I, 345). — Krystalle (aus Benzol). F: 173° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol (Ro.).

4-Methylanilino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methylanilino-1-phenyl-urazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-1.4-diphenyl-carbohydrazid-carbonsäure-(5)-äthylester mit verd. Alkalilaugen auf 70—80° (Busch, *B.* **34**, 2316). — Blättchen (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Äther. Leicht löslich in Soda-Lösung und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bis auf 240° 4-Anilino-1-phenyl-urazol und Methyljodid (B., *B.* **34**, 2317; **35**, 1566). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge 4-Methylanilino-2-methyl-1-phenyl-urazol (S. 209) (B., *B.* **34**, 2317; **35**, 1562; Priv.-Mitt.).

4-p-Toluidino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-p-Toluidino-1-phenyl-urazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-5-p-tolyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester mit verd. Natronlauge (Busch, *C.* **1901** I, 936). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol.

Monoacetylderivat $C_{17}H_{16}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 4-p-Toluidino-1-phenyl-urazol mit Acetanhydrid (Busch, *C.* **1901** I, 936). — Nadeln. F: 146° bis 147°. Unlöslich in Natronlauge.

4-Dibenzylamino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Dibenzylamino-1-phenyl-urazol $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Phenyl-1.1-dibenzyl-carbohydrazid-carbonsäure-(5)-äthylester durch Einw. von alkoh. Kalilauge (Busch, *C.* **1901** I, 937). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, warmem Benzol und Eisessig, schwer in Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

4-p-Anisidino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-p-Anisidino-1-phenyl-urazol $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. XV, S. 600) mit sehr verd. Natronlauge (Busch, Grohmann, *B.* **34**, 2322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205,5°. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-Benzalamino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Benzalamino-1-phenyl-urazol $C_{15}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Amino-1-phenyl-urazol (S. 207) und Benzaldehyd in Alkohol bei kurzem Erhitzen (Busch, Heinrichs, *B.* **33**, 462). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in verd. Natronlauge.

4-Phenylnitrosamino-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Phenylnitrosamino-1-phenyl-urazol $C_{14}H_{11}O_3N_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(NO)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Anilino-1-phenyl-urazol und Natriumnitrit in Eisessig + Alkohol bei —10° (Busch, *C.* **1901** I, 935). — Fast farblose Blättchen. F: 120°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; läßt sich aus den Lösungen nicht unzersetzt zurückerhalten.

4-Anilino-1-phenyl-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-1-phenyl-guanazol $C_{14}H_{14}N_6$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{——}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. PELLIZZARI, *G.* **41** I [1911], 55. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (P., TIVOLI, *G.* **22** I, 232). — *B.* Aus β-Cyan-phenylhydrazin beim Eindampfen der äther. Lösung auf dem Wasserbad oder beim Behandeln des Hydrochlorids mit alkoh. Ammoniak (P., T., *G.* **22** I, 230, 231). Entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Bromcyan auf Phenylhydrazin in Wasser (P., *G.* **37** I, 619; **41** I, 56). — Krystallisiert aus Alkohol mit $1C_2H_5\cdot OH$, aus verd. Alkohol ohne Lösungsmittel. Die alkoholhaltigen Krystalle sind triklin pinakoidal (NEGRI, *G.* **22** I, 233; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 183). F: 185° (Zers.) (P., T.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther (P., T.). — $C_{14}H_{14}N_6 + HCl$. Krystalle. F: 222° (P., T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Pikrat $C_{14}H_{14}N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (Zers.) (P., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser.

4-Amino-2-methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-2-methyl-1-phenyl-urazol $C_9H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-phenyl-urazol (S. 207) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, HEINRICHS, *B.* **33**, 462; B., *B.* **35**, 1562). — Krystalle (aus Wasser). F: 135—136° (B., H.). — Gibt mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2-Methyl-1-phenyl-urazol (B., H.).

4-Anilino-2-methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-2-methyl-1-phenyl-urazol $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Anilino-1-phenyl-urazol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, *C.* **1901** I, 935; *B.* **35**, 1562, 1563 Anm. 1). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 156° (B., *B.* **34**, 2318 Anm. 2). Unlöslich in Wasser (B., *C.* **1901** I, 935).

4-Methylanilino-2-methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Methylanilino-2-methyl-1-phenyl-urazol $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Methylanilino-1-phenyl-urazol mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B.* **34**, 2317; **35**, 1562; Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther; unlöslich in Säuren und Alkalien.

4-Benzalamino-2-methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Benzalamino-2-methyl-1-phenyl-urazol $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-1-phenyl-urazol (s. o.) und Benzaldehyd in heißem Alkohol (BUSCH, *C.* **1901** I, 936). — Nadeln (aus Petroläther). F: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

4-Phenylnitrosamino-2-methyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Phenylnitrosamino-2-methyl-1-phenyl-urazol $C_{15}H_{13}O_3N_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(NO)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Anilino-2-methyl-1-phenyl-urazol (BUSCH, *C.* **1901** I, 936). — Gelbliche Blättchen (aus Äther). F: 89—90°.

4-Diäthylamino-2-äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Diäthylamino-2-äthyl-1-phenyl-urazol $C_{14}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot N(C_2H_5)_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Diäthylamino-1-phenyl-urazol mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (BUSCH, *C.* **1901** I, 937; *B.* **35**, 1562; Priv.-Mitt.). — Prismen (aus Äther). F: 76°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

4-Anilino-2-äthyl-1-phenyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-2-äthyl-1-phenyl-urazol $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\end{array}$. Konstitution nach BUSCH, Priv.-Mitt. — *B.* Beim Erhitzen von 4-Anilino-1-phenyl-urazol (S. 207) mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° (PINNER, *B.* **21**, 2330). — Prismen (aus Alkohol). F: 137° (P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (P.).

4-Anilino-1-p-tolyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-1-p-tolyl-urazol $C_{15}H_{14}O_2N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 5-Phenyl-2-p-tolyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester mit verd. Natronlauge (Busch, *C.* **1901** I, 936). — Nadeln. F: 239,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Monoacetylderivat $C_{17}H_{16}O_3N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———————}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO \end{array}$ oder $\begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von 4-Anilino-1-p-tolyl-urazol mit Acetanhydrid (Busch, *C.* **1901** I, 936). — Nadeln. F: 170°. Unlöslich in Alkalilaugen.

4-Anilino-1-phenyl-2-benzyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-2-phenyl-1-benzyl-urazol $C_{21}H_{18}O_2N_4 = \begin{array}{l} OC\text{——————}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Anilino-1-phenyl-urazols (S. 207) und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (Busch, *C.* **1901** I, 936; Priv.-Mitt.). — Plättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 176—177°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt ein öliges Nitrosoderivat.

4-Amino-1-α-naphthyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-1-α-naphthyl-urazol $C_{12}H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot NH_2 \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus N-α-Naphthylhydrazin-N′-carbonsäureäthylester-N-carbonsäurechlorid durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Natronlauge (Busch, Grohmann, *B.* **34**, 2324). — Blätter (aus Wasser). F: 201°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in Alkalilaugen, Soda-Lösung und Ammoniak. — Durch Einw. von salpetriger Säure entsteht 1-α-Naphthyl-urazol.

4-Amino-1-β-naphthyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Amino-1-β-naphthyl-urazol $C_{12}H_{10}O_2N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot NH_2 \\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Busch, Grohmann, *B.* **34**, 2325). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 265°. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

4-Anilino-1-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Anilino-1-[4-methoxy-phenyl]-urazol $C_{15}H_{14}O_3N_4 = \begin{array}{l} OC\text{———}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. XV, S. 600) durch Einw. von verd. Natronlauge (Busch, Grohmann, *B.* **34**, 2323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242°.

4-Acetylanilino-1-phenyl-2-acetyl-3.5-dioxo-1.2.4-triazolidin, 4-Acetylanilino-2-phenyl-1-acetyl-urazol $C_{18}H_{16}O_4N_4 = \begin{array}{l} OC\text{——————}N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. Konstitution nach Busch, Priv.-Mitt. — *B.* Beim Kochen von 4-Anilino-1-phenyl-urazol (S. 207) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Pinner, *B.* **21**, 2330). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

B. Schwefelanaloga des Urazols.

a) Monothiourazol und seine Derivate.

5-Oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin, Monothiourazol $C_2H_3ON_3S = \begin{array}{l} OC\text{———}NH \\ HN\cdot NH\cdot CS \end{array}$. Eine früher so formulierte Verbindung wird auf Grund der Arbeit von Arndt, Milde, Tschenscher, *B.* **55** [1922], 342 als 5-Oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l} HN\text{——}NH \\ OC\cdot S\cdot C{:}NH \end{array}$, Syst. No. 4560, abgehandelt.

5-Imino-3-thion-1.2.4-triazolidin, Thiourazol-imid $C_2H_4N_4S = \begin{array}{l} HN{:}C\text{———}NH \\ HN\cdot NH\cdot CS \end{array}$. Eine früher so formulierte Verbindung wird auf Grund der Arbeiten von Busch, Schmidt,

B. **46** [1913], 2243 und BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90** [1914], 260 als 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{c}HN\text{——}NH\\ HN:\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}:NH\end{array}$, Syst. No. 4560, abgehandelt.

4-Äthyl-5-äthylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Äthyl-3-thio-urazol-äthylimid-(5) $C_6H_{12}N_4S = \begin{array}{c}C_2H_5\cdot N:C\text{———}N\cdot C_2H_5\\ HN\cdot NH\cdot CS\end{array}$. Eine früher so formulierte Verbindung wird auf Grund der Arbeit von BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46** [1913], 2243 als 2.5-Bis-äthylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{c}HN\text{——}NH\\ C_2H_5\cdot N:\dot{C}\cdot S\cdot \dot{C}:N\cdot C_2H_5\end{array}$, Syst. No. 4560, abgehandelt.

1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin bezw. 1-Phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_8H_7ON_3S = \begin{array}{c}OC\text{———}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}OC\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-3-thio-urazol.** *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1) beim Behandeln mit Mineralsäuren oder (in Form der Kaliumverbindung) beim Erhitzen auf 150° (ACREE, *B.* **37**, 618, 622; vgl. A., *B.* **36**, 3151). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192—193° (A., SHADINGER, *Am.* **39**, 139, 257). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit: A., SH., *Am.* **39**, 139. Reagiert gegen Alkalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator einbasisch (A., *B.* **36**, 3151; **37**, 623). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (A., *B.* **36**, 3151). — Gibt bei der Einw. von Jod Bis-[1-phenyl-5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid (S. 264) (A., *B.* **36**, 3152). Geschwindigkeit dieser Reaktion in alkoh. Lösung: A., SH., *Am.* **39**, 259, 272. Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure 1-Phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (S. 263) (A., *B.* **36**, 3139, 3152). Dieses bildet sich auch als Hauptprodukt bei der Einw. von Diazomethan in Äther; es entsteht ferner beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in kaltem Äther (A., *B.* **36**, 3142, 3152, 3153) oder beim Kochen des Kaliumsalzes mit Methyljodid in Alkohol (A., *B.* **37**, 623). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkylhalogeniden: A., SH., *Am.* **39**, 260; A., JOHNSON, BRUNEL, SH., NIRDLINGER, *B.* **41**, 3233. Einfluß verschiedener Substanzen (z. B. Neutralsalze) auf die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Äthyljodid: A., SH., *Am.* **39**, 261. — $KC_8H_6ON_3S + 2H_2O$. Läßt sich mit 0,1 n-Jod-Lösung quantitativ titrieren (A., *B.* **37**, 623). — $AgC_8H_6ON_3S$ (A., *B.* **36**, 3152; **37**, 623). — $Ag_2C_8H_5ON_3S$. Hellgraues Pulver (A., *B.* **36**, 3152).

1-Phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin bezw. 1-Phenyl-5-mercapto-1.2.4-triazolon-(3) $C_8H_7ON_3S = \begin{array}{c}OC\text{————}NH\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}OC\text{————}N\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Phenyl-3-thio-urazol.** *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-2-phenyl-3-thio-urazol mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure neben (nicht näher beschriebenem) B i s - [1 - p h e n y l - 3 - o x o - 1.2.4 - t r i a z o l i n y l - (5)] - d i s u l f i d (?) (F: 220°) (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2329). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 229—230°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol.

1-Phenyl-5-[x-amino-phenylimino]-3-thion-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-3-thio-urazol-[x-amino-anil]-(5) $C_{14}H_{13}N_5S = \begin{array}{c}H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{———}NH\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. Vgl. die Verbindung $C_{14}H_{13}N_5S$, Bd. XV, S. 298.

1-Phenyl-3-imino-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2-Phenyl-3-thio-urazol-imid-(5) bezw. 1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazolthion-(5) bezw. 1-Phenyl-3-amino-5-mercapto-1.2.4-triazol $C_8H_8N_4S = \begin{array}{c}HN:C\text{————}NH\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}H_2N\cdot C\text{————}NH\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{c}H_2N\cdot C\text{————}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben 1-Phenyl-dithiourazol beim Kochen von ω-Methyl-ω-phenyl-dithiobiuret mit Phenylhydrazin in Alkohol (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 336). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Isopersulfocyansäure $\begin{array}{c}HN:C\text{——}NH\\ S\cdot S\cdot CS\end{array}$ (Syst. No. 4445) (F., SCHNEIDER, *A.* **348**, 174, 179, 189, 190). Neben ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret (?) beim Kochen des Hydrochlorids der Verbindung $\begin{array}{c}HN:C\text{——}N\\ S\cdot S\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 4461) mit 2 Mol Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (F., B., *A.* **361**, 324, 325). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (F., Priv.-Mitt.). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (F., SCH.).

Löslich in Mineralsäuren, Alkalilaugen und Ammoniak, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung (F., SCH.). — Wird durch Jod oxydiert (F., SCH.). Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin (S. 264) (F., SCH.; F., B.).

4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-3-thio-urazol-anil-(5) bezw. **4-Phenyl-5-anilino-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}N_4S$ = $C_6H_5\cdot N:C$——$N\cdot C_6H_5$ / $HN\cdot NH\cdot CS$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C$——$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 10 g Thiocarbanilid mit 14 g 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung und 4 g Kaliumhydroxyd in ca. 25 cm³ Alkohol im Rohr auf 130° bis 135° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1711, 1712). Beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin und Thiocarbanilid in alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130—135° (B., U.). Bei kurzem Kochen von N''-[ω-Phenyl-thioureido]-N.N'-diphenyl-guanidin mit verd. Natronlauge (B., U.). — Prismen (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Jod-Lösung Bis-[4-phenyl-5-phenylimino-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid (S. 264). Dieses bildet sich auch bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Lösung, während in Soda-Lösung 4-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil (S. 140) entsteht. Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Methyljodid in verd. Alkohol erhält man 4-Phenyl-3-methylmercapto-5-phenylimino-1.2.4-triazolin (S. 264). — Kaliumsalz. Blätter. F: 125—126° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Eine von FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2877 (vgl. a. F., *B.* **27**, 1775) als 4-Phenyl-3-thio-urazol-anil-(5) beschriebene Verbindung wird auf Grund der Arbeit von BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46** [1913], 2241 als 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin HN——NH / $C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot C:N\cdot C_6H_5$, Syst. No. 4560, abgehandelt.

1-Phenyl-5-phenylhydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin, 1-Phenyl-3-thio-urazol-phenylhydrazon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-phenylhydrazino-3-mercapto-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{13}N_5S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C$ NH / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C$═══N / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret(?) (Bd. XV, S. 298) mit kalter Kalilauge (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 329). Beim Kochen des Monoacetyl-derivats (s. u.) mit Kalilauge (F., B.; vgl. F., *A.* **394** [1912], 278). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). F: 177° (F., B.; F.). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Jod-Lösung oder beim Kochen mit Kalilauge in Gegenwart von Schwefel 1-Phenyl-5-benzolazo-1.2.4-triazol-thion-(3) (Syst. No. 3999) (F., B.; vgl. F.).

Monoacetylderivat $C_{16}H_{15}ON_5S$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C$——NH / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C$═══N / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret(?) mit Essigsäureanhydrid (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 331; vgl. F., *A.* **394** [1912], 277). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (F., B.; F.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 1-Phenyl-3-thio-urazol-phenylhydrazon-(5) (F., B.; vgl. F.).

4-Methyl-1-phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Methyl-1-phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5)** $C_9H_9ON_3S$ = OC——$N\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ bezw. OC——$N\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH$, **4-Methyl-1-phenyl-3-thio-urazol.** *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf das Natriumsalz der 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1) (ACREE, *B.* **37**, 624). Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Methyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1) auf 130° (A., *B.* **37**, 624). — F: 185° (NIRDLINGER, A., *Am.* **44** [1910], 226). — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol 4-Methyl-1-phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (S. 265) (A., *B.* **36**, 3154). — $AgC_9H_8ON_3S$. Krystallinisch (A., *B.* **37**, 624).

4-Methyl-1-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-2-phenyl-3-thio-urazol bezw. **4-Methyl-1-phenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_9H_9ON_3S$ = OC——$N\cdot CH_3$ / $HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS$ bezw. C<O>——$N\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH$. *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser (BUSCH,

Opfermann, *B.* **37**, 2337; vgl. Marckwald, *B.* **32**, 1082, 1084). — Nadeln (aus Wasser), Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 203° (B., O.), 208° (M.; Nirdlinger, Acree, *Am.* **44** [1910], 226). Löslich in Dicarbonat-Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd (B., O.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° Methylmercaptan und 4-Methyl-1-phenyl-urazol (S. 198) (B., O.).

1-Methyl-4-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2-Methyl-4-phenyl-3-thio-urazol bezw. **1-Methyl-4-phenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_9H_9ON_3S$ = $\begin{array}{l} OC——N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(CH_3)\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C{=}\!{-}O{-}\!—N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot SH \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Busch, Holzmann, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., Limpach, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 3-Methyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) beim Schmelzen oder bei längerem Erhitzen auf ca. 140° (Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2924). — F: 212° (M., S.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln (M., S.). Reagiert sauer (M., S.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 1-Methyl-4-phenyl-urazol (S. 198) (M., S.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methanol im Rohr auf 100° Methylmercaptan und 1-Methyl-4-phenyl-urazol (B., *B.* **35**, 975). — $AgC_9H_8ON_3S$. Krystallinisch (M., S.). — $5C_9H_9ON_3S + 2PtCl_4$. Roter, krystallinischer Niederschlag (M., S.).

Die früher als 2-Methyl-4-phenyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 163° (vgl. Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2924; Busch, *B.* **42**, 4763) ist nach Busch, Limpach, *B.* **44** [1911], 566, 571 als 3-Methyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l} CH_3\cdot N—NH \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot CO \end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

2-Methyl-1-phenyl-5(oder 3)-imino-3(oder 5)-thion-1.2.4-triazolidin, 2(oder 1)-Methyl-1(oder 2)-phenyl-3-thio-urazol-imid-(5) $C_9H_{10}N_4S$ = $\begin{array}{l} HN{:}C——NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CS \end{array}$ oder $\begin{array}{l} HN{:}C——NH \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Isopersulfocyansäure $\begin{array}{l} HN{:}C—NH \\ S\cdot S\cdot CS \end{array}$ (Syst. No. 4445) mit N-Methyl-N'-phenyl-hydrazin auf dem Wasserbad (Fromm, Schneider, *A.* **348**, 188, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213°.

1-Methyl-4-phenyl-5(oder 3)-phenylimino-3(oder 5)-thion-1.2.4-triazolidin, 1(oder 2)-Methyl-4-phenyl-3-thio-urazol-anil-(5) $C_{15}H_{14}N_4S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N{:}C——N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$ oder $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N{:}C——N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(CH_3)\cdot CS \end{array}$. Eine früher von Marckwald, Sedlaczek, *B.* **29**, 2921 so formulierte Verbindung wird auf Grund einer Privatmitteilung von Busch (vgl. a. Busch, Holzmann, *B.* **34**, 344; B., Limpach, *B.* **44** [1911], 1573) als 3-Methyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l} CH_3\cdot N—NH \\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$, Syst. No. 4560, abgehandelt.

4-Äthyl-1-[4-brom-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Äthyl-2-[4-brom-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **4-Äthyl-1-[4-brom-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{10}H_{10}ON_3BrS$ = $\begin{array}{l} OC——N\cdot C_2H_5 \\ HN\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C{=}\!{-}O{-}\!—N\cdot C_2H_5 \\ N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot C\cdot SH \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Busch, Holzmann, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., Limpach, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 4-Äthyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (Marckwald, *B.* **32**, 1082, 1084). — F: 190° (M.).

1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin bezw. **1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5)** $C_{14}H_{11}ON_3S$ = $\begin{array}{l} OC——N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} OC—N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot SH \end{array}$, **1.4-Diphenyl-3-thio-urazol.** *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-dithiourazol mit Quecksilberoxyd in Benzol im Rohr auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (Busch, Wolpert, *B.* **34**, 310). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. — Gibt beim Methylieren 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (S. 265).

1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol bezw. **1.4-Diphenyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{11}ON_3S$ = $\begin{array}{l} OC——N\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C{=}\!{-}O{-}\!—N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH \end{array}$. Zur Konstitution vgl. Busch, Holzmann, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; Nirdlinger, Acree, *Am.* **44** [1910], 227; B., Limpach, *B.*

44 [1911], 566. — *B.* Neben 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin beim Behandeln von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol mit Phosgen in Toluol (B., *B.* **42**, 4766, 4768; vgl. MARCKWALD, *B.* **25**, 3110). Beim Erwärmen von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester mit verd. Natronlauge (B., GROHMANN, *B.* **34**, 2328). Aus 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (B., *B.* **42**, 4766, 4768). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—221° (M.), 220—221° (B., *B.* **35**, 974). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol (B., G.; vgl. M.). Löslich in Natriumacetat-Lösung (B., *B.* **42**, 4764). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung Bis-[1.4-diphenyl-3.5-endoxy-1.2.4-triazolinyl-(5)]-disulfid (Syst. No. 4672) (B., *B.* **42**, 4768). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Soda-Lösung bildet sich 1.4-Diphenyl-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4671) (M.; vgl. B., H.; B., *B.* **35**, 974; B., SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 264). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 1.4-Diphenyl-urazol (S. 199) (B., *B.* **35**, 974). Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat bei niedriger Temperatur 1.4-Diphenyl-5-methylmercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4672) (B., *B.* **42**, 4769). Das Hydrojodid dieser Verbindung bildet sich bei der Einw. von Methyljodid in Alkohol oder Chloroform in der Kälte (M.; vgl. B., H.; B., *B.* **35**, 973), dagegen erhält man beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methanol Methylmercaptan und 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol (S. 201) (B., *B.* **42**, 4769). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in wäßr. Pyridin 1.4-Diphenyl-5-benzoylmercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4672) (B., *B.* **42**, 4768). — Natriumsalz. Nadeln. F: 121° (B., *B.* **42**, 4769). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{14}H_{10}ON_3S$. Amorph (M.).

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4766 als 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 139—140° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-Phenyl-1-[3-chlor-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-[3-chlor-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{10}ON_3ClS = \begin{array}{l}OC\text{————}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot C\cdot SH\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 259—260°.

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4769, als 4-Phenyl-2-[3-chlor-phenyl]-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 108—110° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-[3-Chlor-phenyl]-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_4Cl\cdot N\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{10}ON_3ClS = \begin{array}{l}OC\text{————}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot C\cdot SH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 4-Phenyl-2-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1084). — F: 204—205° (M.).

1.4-Bis-[4-chlor-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2.4-Bis-[4-chlor-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **1.4-Bis-[4-chlor-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_9ON_3Cl_2S = \begin{array}{l}OC\text{————}N\cdot C_6H_4Cl\\ HN\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_4Cl\\ N\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot C\cdot SH\end{array}$ Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 2.4-Bis-[4-chlor-phenyl]-thiosemicarbazid (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1084). — F: 249° (M.).

4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{10}ON_3BrS = \begin{array}{l}OC\text{————}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot C\cdot SH\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 257°.

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4769 als 4-Phenyl-2-[3-brom-phenyl]-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 118—119° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-[3-Brom-phenyl]-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot N — NH\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{14}H_{10}ON_3BrS = \begin{array}{l}OC — N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C = O — N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot C\cdot SH\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1084; BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 255° (M.; B.).

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4769 als 4-Phenyl-2-[4-brom-phenyl]-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 169—170° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-[4-Brom-phenyl]-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot N — NH\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

1.4-Diphenyl-3-phenylimino-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2.4-Diphenyl-3-thio-urazol-anil-(5) bezw. **1.4-Diphenyl-3-anilino-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{20}H_{16}N_4S = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot N{:}C — N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot C — N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$. *B.* Aus S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 344). Beim Erhitzen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin mit Trithiokohlensäure-diäthylester bis auf 200° (SCHALL, *J. pr.* [2] **64**, 271). Aus 1.4.N³.N⁵-Tetraphenyl-guanazol und Schwefelkohlenstoff im Rohr bei 170—180° (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 444 Anm.; **64**, 270). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179° (B., H.), 180° (SCH.). Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform (B., H.). — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung ein bei 112—113° schmelzendes Methylderivat (B., H.).

4-Phenyl-1-m-tolyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-m-tolyl-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-m-tolyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l}OC — N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C = O — N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot SH\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-m-tolyl-thiosemicarbazid und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 259°.

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4769 als 4-Phenyl-2-m-tolyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 125° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-m-Tolyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N — NH\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-Phenyl-1-p-tolyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-p-tolyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{13}ON_3S = \begin{array}{l}OC — N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C = O — N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot SH\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 239—240°.

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4769 als 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 144° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-p-Tolyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N — NH\\ C_6H_5\cdot N{:}C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-[4-Chlor-phenyl]-2-p-tolyl-3-thio-urazol bezw. **4-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{12}ON_3ClS = \begin{array}{l}OC — N\cdot C_6H_4Cl\\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C = O — N\cdot C_6H_4Cl\\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot SH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 4-[4-Chlor-phenyl]-2-p-tolyl-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1084). — F: 275° (M.).

4-Methyl-1-benzyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Methyl-2-benzyl-3-thio-urazol bezw. **4-Methyl-1-benzyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{10}H_{11}ON_3S$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CH_3\\ HN\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot CH_3\\ N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot SH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 3-Benzyl-5-oxo-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin beim Schmelzen, beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder Ansäuern seiner alkal. Lösung in der Wärme (B., OPFERMANN, *B.* **37**, 2334, 2335). — Nadeln (aus Wasser). F: 157° (B., O.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in siedendem Benzol und Äther (B., O.).

Die früher als 4-Methyl-2-benzyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 117° (vgl. BUSCH, OPFERMANN, *B.* **37**, 2334; B., *B.* **42**, 4763) ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-Benzyl-5-oxo-2-methylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\text{——}NH\\ CH_3\cdot N:C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-Allyl-1-benzyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Allyl-2-benzyl-3-thio-urazol bezw. **4-Allyl-1-benzyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{12}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\\ HN\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\\ N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot SH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 3-Benzyl-5-oxo-2-allylimino-1.3.4-thiodiazolidin (B., OPFERMANN, *B.* **37**, 2335). — Nadeln. F: 161° (B., O.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol, löslich in Äther (B., O.).

Die früher als 4-Allyl-2-benzyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 108° (vgl. BUSCH, OPFERMANN, *B.* **37**, 2335; B., *B.* **42**, 4763) ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-Benzyl-5-oxo-2-allylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\text{——}NH\\ CH_2:CH\cdot CH_2\cdot N:C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

4-Phenyl-1-benzyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-benzyl-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-benzyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{15}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot SH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 3-Benzyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus warmem Alkohol (BUSCH, OPFERMANN, *B.* **37**, 2336). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (B., O.). Ziemlich leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol (B., O.).

Die früher als 4-Phenyl-2-benzyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 147° (vgl. BUSCH, OPFERMANN, *B.* **37**, 2336; B., *B.* **42**, 4763) ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-Benzyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

1-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-3-thio-urazol bezw. **1-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{16}H_{15}ON_3S$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 2-Phenyl-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1084). — F: 262° (M.).

4-Phenyl-1-β-naphthyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-2-β-naphthyl-3-thio-urazol bezw. **4-Phenyl-1-β-naphthyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{18}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l}OC\text{———}N\cdot C_6H_5\\ HN\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C\text{——}O\text{——}N\cdot C_6H_5\\ N\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot SH\end{array}$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-β-naphthyl-thiosemicarbazid und Phosgen (BUSCH, *B.* **42**, 4769). — F: 295°.

Die von BUSCH, *B.* **42**, 4769 als 4-Phenyl-2-β-naphthyl-3-thio-urazol formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 133—134° ist nach BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 3-β-Naphthyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{array}{l}C_{10}H_7\cdot N\text{——}NH\\ C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot CO\end{array}$, Syst. No. 4560, aufzufassen.

1-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-3-thio-urazol bezw. **1-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{18}H_{12}ON_3BrS$ = $\begin{matrix} OC & — & N\cdot C_{10}H_7 \\ HN\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C & =O= & N\cdot C_{10}H_7 \\ N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot C\cdot SH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 2-[4-Brom-phenyl]-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1086). — F: 278° (M.).

1-p-Tolyl-4-β-naphthyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2-p-Tolyl-4-β-naphthyl-3-thio-urazol bezw. **1-p-Tolyl-4-β-naphthyl-5-mercapto-3.5-endoxy-1.2.4-triazolin** $C_{19}H_{15}ON_3S$ = $\begin{matrix} OC & — & N\cdot C_{10}H_7 \\ HN\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C & =O= & N\cdot C_{10}H_7 \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot SH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 325; B., *B.* **42**, 4763; B., LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566. — *B.* Aus 2-p-Tolyl-4-β-naphthyl-thiosemicarbazid und Phosgen in Benzol (MARCKWALD, *B.* **32**, 1082, 1086). — F: 275° (M.).

1.4-Diphenyl-2-benzoyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, 2.4-Diphenyl-1-benzoyl-3-thio-urazol $C_{21}H_{15}O_2N_3S$ = $\begin{matrix} OC & — & N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$. Eine früher von BUSCH, *B.* **42**, 4767 so formulierte Verbindung wird auf Grund der Arbeit von BUSCH, LIMPACH, *B.* **44** [1911], 566 als 4-Benzoyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N & — & N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N:C\cdot S\cdot CO \end{matrix}$, Syst. No. 4560, abgehandelt.

4-Amino-5-hydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin (?), 4-Amino-3-thio-urazol-hydrazon-(5) (?) bezw. **4-Amino-5-hydrazino-3-mercapto-1.2.4-triazol (?)** $C_2H_6N_6S$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot N:C & — & N\cdot NH_2 \\ HN\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ (?) bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot NH\cdot C & — & N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot SH \end{matrix}$ (?) bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von Thiocarbohydrazid mit Hydrazinhydrat auf 120—130° (STOLLÉ, BOWLES, *B.* **41**, 1101). Aus 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin $\begin{matrix} HN & — & NH \\ SC\cdot S\cdot CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4560) und Hydrazinhydrat (ST., B.). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 228°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren und in Alkalilaugen. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

4-Amino-1-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Amino-1-phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_8H_8ON_4S$ = $\begin{matrix} OC & — & N\cdot NH_2 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & — & N\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$, **4-Amino-2-phenyl-3-thio-urazol**. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäurechlorid mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung und erwärmt die Lösung des entstandenen 2-Phenyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylesters mit verd. Natronlauge (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2328). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 191—192° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak.

4-Anilino-1-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Anilino-1-phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{14}H_{12}ON_4S$ = $\begin{matrix} OC & — & N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C & — & N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$, **4-Anilino-2-phenyl-3-thio-urazol**. *B.* Beim Behandeln von 2.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester mit Alkalilauge (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2330). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

4-p-Toluidino-1-phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-p-Toluidino-1-phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{15}H_{14}ON_4S$ = OC——N·NH·C_6H_4·CH_3 / HN·N(C_6H_5)·CS bezw. HO·C——N·NH·C_6H_4·CH_3 / N·N(C_6H_5)·CS, **4-p-Toluidino-2-phenyl-3-thio-urazol.** *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-5-p-tolyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natronlauge (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2330). — Nadeln. F: 190°.

4-Anilino-1-p-tolyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Anilino-1-p-tolyl-3-oxy-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{15}H_{14}ON_4S$ = OC——N·NH·C_6H_5 / HN·N(C_6H_4·CH_3)·CS bezw. HO·C——N·NH·C_6H_5 / N·N(C_6H_4·CH_3)·CS, **4-Anilino-2-p-tolyl-3-thio-urazol.** *B.* Beim Behandeln von 5-Phenyl-2-p-tolyl-thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester mit Alkalilauge (BUSCH, GROHMANN, *B.* **34**, 2331). — Nadeln. F: 219°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol.

b) Dithiourazol und seine Derivate.

3.5-Dithion-1.2.4-triazolidin, Dithiourazol $C_2H_3N_3S_2$ = SC——NH / HN·NH·CS. Eine früher so formulierte Verbindung wird auf Grund der Arbeiten von BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46** [1913], 2243 und BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90** [1914], 259 als 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin HN——NH / HN:C·S·CS, Syst. No. 4560, abgehandelt.

4-Alkyl (bezw. Aryl)-3.5-dithion-1.2.4-triazolidine, 4-Alkyl (bezw. Aryl)-dithiourazole SC——N·R / HN·NH·CS (R = Alkyl bezw. Aryl). Früher so formulierte Verbindungen werden auf Grund der Arbeiten von BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46** [1913], 2243 und BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90** [1914], 260 als 5-Alkylimino(bezw. Arylimino)-2-thion-1.3.4-thiodiazolidine HN——NH / R·N:C·S·CS, Syst. No. 4560, abgehandelt.

1.2-Dimethyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **1.2-Dimethyl-5-mercapto-1.2.4-triazolthion-(3)** $C_4H_7N_3S_2$ = SC——NH / CH_3·N·N(CH_3)·CS bezw. HS·C═══N / CH_3·N·N(CH_3)·CS, **1.2-Dimethyl-dithiourazol.** *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit und Schwefelsäure auf N-Methylthioharnstoff in wäßr. Lösung (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 506). — Gelbes Öl.

1.2-Diallyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **1.2-Diallyl-5-mercapto-1.2.4-triazolthion-(3)** $C_8H_{11}N_3S_2$ = SC——NH / CH_2:CH·CH_2·N·N(CH_2·CH:CH_2)·CS bezw. HS·C═══N / CH_2:CH·CH_2·N·N(CH_2·CH:CH_2)·CS, **1.2-Diallyl-dithiourazol.** *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit und Schwefelsäure oder von nitrosen Gasen auf N-Allyl-thioharnstoff in wäßr. Lösung (HECTOR, *J. pr.* [2] **44**, 505, 506). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. — $2C_8H_{11}N_3S_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb, krystallinisch.

1-Phenyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-3.5-dimercapto-1.2.4-triazol** $C_8H_7N_3S_2$ = SC——NH / C_6H_5·N·NH·CS bezw. HS·C══N / C_6H_5·N·N:C·SH bezw. weitere desmotrope Formen, **1-Phenyl-dithiourazol.** *B.* Neben 2-Phenyl-3-thio-urazol-imid-(5) beim Kochen von ω-Methyl-ω-phenyl-dithiobiuret mit Phenylhydrazin in Alkohol (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 336, 338). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Isopersulfocyansäure HN:C——NH / S·S·CS (Syst. No. 4445) (F., SCHNEIDER, *A.* **348**, 174, 177, 189, 193). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 193° (F., SCH.; F., B.). Leicht löslich in heißem Wasser mit stark saurer Reaktion (F., SCH.). Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung (F., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Jod in heißer alkoholischer Lösung die Verbindung $C_{24}H_{17}N_9S_6$(?) (S. 219), bei Anwendung von überschüssigem Jod bildet sich die Verbindung $C_{24}H_{15}N_9S_6$ (S. 219) (F., B.; vgl. F., SCH.). Ist sehr beständig gegen siedende Salz-

säure (F., SCH.). Beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge entsteht 1-Phenyl-3.5-bis-benzylmercapto-1.2.4-triazol (S. 123) (F., SCH.; F., B.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 284—285° schmelzendes Acetylderivat (F., SCH.).

Verbindung $C_{24}H_{17}N_9S_6$(?). *B.* Bei der Einw. von Jod auf 1-Phenyl-dithiourazol in heißer alkoholischer Lösung (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 340; vgl. F., SCHNEIDER, *A.* **348**, 195). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester mit Natronlauge (ACREE, WILLCOX, *B.* **37**, 185; vgl. F., B.). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 181° (F., SCH.; F., B.; A., W.). — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge 1-Phenyl-dithiourazol und wenig 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (S. 143) (F., B.; vgl. F., *A.* **394** [1912], 281).

Verbindung $C_{24}H_{15}N_9S_6$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (FROMM, BAUMHAUER, *A.* **361**, 342). — *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Jod auf 1-Phenyl-dithiourazol oder auf die Verbindung $C_{24}H_{17}N_9S_6$(?) in heißer alkoholischer Lösung (F., B., *A.* **361**, 341). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 163° (F., B.). Unlöslich in kaltem Alkohol (F., B.). — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge 1-Phenyl-dithiourazol und wenig 1-Phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (S. 143) (F., B.; vgl. F., *A.* **394** [1912], 281).

1.4-Diphenyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{14}H_{11}N_3S_2$ = $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH\end{array}$, **1.4-Diphenyl-dithiourazol.** *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure mit Phenylsenföl in Alkohol unter Zusatz von etwas konz. Alkalilauge (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 308). — Nadeln (aus Benzol). F: 177—178°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol. — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit alkoh. Jod-Lösung erhält man Bis-[1.4-diphenyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid (S. 266). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 3947). Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Benzol im Rohr auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam in verd. Alkohol 1.4-Diphenyl-3-thio-urazol. Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Kalilauge in alkoholisch-wäßriger Lösung 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) (S. 265).

4-Phenyl-1-p-tolyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Phenyl-1-p-tolyl-3-mercapto-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{15}H_{13}N_3S_2$ = $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot SH\end{array}$, **4-Phenyl-1-p-tolyl-dithiourazol.** *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure mit Phenylsenföl in Alkohol (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 314). — Nadeln (aus Benzol). F: 162—163°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. — $NaC_{15}H_{12}N_3S_2$. Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Unlöslich in konz. Alkalilauge.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **1-Phenyl-4-p-tolyl-3-mercapto-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{15}H_{13}N_3S_2$ = $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH\end{array}$, **1-Phenyl-4-p-tolyl-dithiourazol.** *B.* Bei der Einw. von p-Tolylsenföl auf eine alkoholisch-alkalische Lösung des Kaliumsalzes der ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 317). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

4-Phenyl-1-α-naphthyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin bezw. **4-Phenyl-1-α-naphthyl-3-mercapto-1.2.4-triazolthion-(5)** $C_{18}H_{13}N_3S_2$ = $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ C_{10}H_7\cdot N\cdot NH\cdot CS\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}SC\text{——}N\cdot C_6H_5\\ C_{10}H_7\cdot N\cdot N:C\cdot SH\end{array}$, **4-Phenyl-1-α-naphthyl-dithiourazol.** *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf das Kaliumsalz der ω-α-Naphthyl-dithiocarbazinsäure in Alkohol (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

2. 3.5-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin $C_3H_5O_2N_3$ = $HN<\begin{array}{l}CO-NH\\ CO\cdot CH_2\end{array}>NH$.

1-Phenyl-3.5-dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin $C_9H_9O_2N_3$ = $HN<\begin{array}{l}CO-NH\\ CO\cdot CH_2\end{array}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [(α-Phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff

auf ca. 200° (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 356). Beim Erhitzen von N-Methyl-N'-[(α-phenyl-hydrazino)-acetyl]-harnstoff (F., BE.). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 1-Phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester (BUSCH, *B.* **36**, 3879, 3884). — Krystalle (aus Eisessig oder Wasser). F: 225° (BU.), 229° (F., BE.). Schwer löslich in Äther und Benzol (BU.). Leicht löslich in Alkalilauge, fast unlöslich in verd. Ammoniak (BU.). — Liefert beim Aufkochen der alkal. Lösung 1-Phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1) (BU.).

4 - Äthyl - 1 - phenyl - 3.5 - dioxo - hexahydro - 1.2.4 - triazin $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot N<\substack{CO-NH\\ CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (BUSCH, *B.* **36**, 3879, 3886). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol. Fast unlöslich in verd. Ammoniak, leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Aufkochen mit verd. Natronlauge 4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid-essigsäure-(1).

1.4 - Diphenyl - 3.5 - dioxo - hexahydro - 1.2.4 - triazin $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N<\substack{CO-NH\\ CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäure-anilid mit Phosgen in Eisessig (RUPE, HEBERLEIN, *A.* **301**, 68). — Krystalle. F: 257—258°. Unlöslich in Säuren, sehr schwer löslich in Alkalilauge.

4-[Carboxymethyl-phenyl-amino]-1-phenyl-3.5-dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin, N-Phenyl-N-[1-phenyl-3.5-dioxo-hexahydro-1.2.4-triazinyl-(4)]-glycin $C_{17}H_{16}O_4N_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N<\substack{CO-NH\\ CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf 1.5-Diphenyl-carbohydrazid-diessigsäure-(1.5)-di-äthylester (BUSCH, *B.* **36**, 3889). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Alkalilauge 1.5-Diphenyl-carbohydrazid-diessigsäure-(1.5).

1-Phenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin bezw. **1-Phenyl-3-mercapto-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_9H_9ON_3S$ = $HN<\substack{CS-NH\\ CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. $HN<\substack{C(SH):N\\ CO-CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge in der Kälte (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1023). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol. Löslich in kalter verdünnter Alkalilauge und in Alkalicarbonat-Lösung, unlöslich in Dicarbonat-Lösung. — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung Bis-[1-phenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid (S. 267). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Kaliumsalz in Alkohol bildet sich 1-Phenyl-3-methylmercapto-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin (S. 267). Wird beim Erhitzen mit Alkalilauge zersetzt. — Kaliumsalz. Blättchen.

4-Äthyl-1-phenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin bezw. **4-Äthyl-1-phenyl-3-mercapto-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{11}H_{13}ON_3S$ = $C_2H_5\cdot N<\substack{CS-NH\\ CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot N<\substack{C(SH):N\\ CO-CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 4-Äthyl-1-phenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1025). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 145°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in kalter Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak, unlöslich in Dicarbonat-Lösung. — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 190° sowie beim Erwärmen mit Natronlauge. Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung Bis-[4-äthyl-1-phenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid (S. 267).

1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin bezw. **1.4-Diphenyl-3-mercapto-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin** $C_{15}H_{13}ON_3S$ = $C_6H_5\cdot N<\substack{CS-NH\\ CO\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N<\substack{C(SH):N\\ CO-CH_2}>N\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1021, 1026. — *B.* Bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester (BUSCH, *B.* **36**, 3887). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (Zers.) (B.). Schwer löslich in den gebräuchlichen

Lösungsmitteln außer in heißem Eisessig (B.). Fast unlöslich in kaltem verdünntem Ammoniak, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung (B.). — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Bis-[1.4-diphenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid (S. 267) (B., M.). Bei der Einw. von verd. Natronlauge entsteht 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-essigsäure-(1) (B.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_7O_2N_3$.

1. *ω.ω'-Äthylen-biuret* $C_4H_7O_2N_3 = \begin{matrix} H_2C\cdot NH\cdot CO \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!NH$.

ω.ω'-Äthylen-biguanid $C_4H_9N_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot NH\cdot C(:NH) \\ H_2\dot{C}\cdot NH\cdot C(:NH) \end{matrix}\!\!>\!NH$. Eine früher so formulierte Verbindung ist auf Grund einer Arbeit von PELLIZZARI, *G.* **51** I [1921], 93 und einer Privatmitteilung von PELLIZZARI als Imidazolidon-(2)-guanylimid, Bd. XXIV, S. 3, abgehandelt.

2. ***3.5-Dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3.5-Dioxy-6-methyl-1.6-dihydro-1.2.4-triazin*** $C_4H_7O_2N_3 = HN<\begin{matrix} CO\text{———}NH \\ CO\cdot CH(CH_3) \end{matrix}>NH$ bezw. $N<\begin{matrix} C(OH)\text{====}N \\ C(OH)\cdot CH(CH_3) \end{matrix}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α-Semicarbazino-propionsäure-amid mit verd. Salzsäure (THIELE, BAILEY, *A.* **303**, 75, 76, 81). Aus α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge oder mit Natriumäthylat-Lösung (B., *Am.* **28**, 399). — Tafeln (aus Wasser), Schuppen (aus Alkohol). F: 214° (TH., B.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther (TH., B.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte (TH., B.). Liefert beim Behandeln mit Bromwasser 3.5-Dioxo-6-methyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (S. 227) (TH., B.; B., KNOX, *Am. Soc.* **29**, 886). Dieses bildet sich auch bei der Einw. von Kaliumäthylat-Lösung (B., K.). Beim Kochen mit Barytwasser entsteht α-Semicarbazino-propionsäure (B.). Gibt bei der Einw. von m-Nitro-benzoldiazoniumchlorid 1-[3-Nitro-benzoldiazo]-3.5-dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin (B., K.). — $NaC_4H_6O_2N_3$ (bei 110°). Sehr hygroskopisch (B.).

1-Benzoyl-3.5-dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin $C_{11}H_{11}O_3N_3 = HN<\begin{matrix} CO\text{———}NH \\ CO\cdot CH(CH_3) \end{matrix}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters der 1-Benzoyl-semicarbazid-[α-propionsäure]-(1) mit Natriumäthylat-Lösung (BAILEY, *Am.* **28**, 400). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 201°, erstarrt wieder und schmilzt dann bei 210°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Bei kurzem Erhitzen mit 10%iger Kalilauge bildet sich 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-[α-propionsäure]-(1) (S. 172). Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung.

1-[3-Nitro-benzoldiazo]-3.5-dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin $C_{10}H_{10}O_4N_6 = HN<\begin{matrix} CO\text{———}NH \\ CO\cdot CH(CH_3) \end{matrix}>N\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin mit m-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 888). — Gelblich. Zersetzt sich explosionsartig bei 121° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, Benzol und Wasser. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 3.5-Dioxo-6-methyl-tetrahydro-1.2.4-triazin.

3. ***4.6-Dioxo-2-methyl-hexahydro-1.3.5-triazin***, *ω.ω'-Äthyliden-biuret* (Trigensäure) $C_4H_7O_2N_3 = OC<\begin{matrix} NH\cdot CH(CH_3) \\ NH\text{———}CO \end{matrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in kalten Acetaldehyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **59**, 297; HERZIG, *M.* **2**, 399). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (L., W.). Reagiert schwach sauer (L., W.). — Liefert bei der trocknen Destillation Kohlendioxyd und Ammoniak bezw. carbamidsaures Ammoniak sowie geringe Mengen Aldehydkollidin (Bd. XX, S. 248) und andere Pyridinhomologe (H.; vgl. L., W.). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure oder beim Erhitzen mit Bromwasser im Rohr auf 160° Cyanursäure (S. 239) (H.). Bleibt bei der Einw. von Natriumhypobromit fast unverändert (H.). Spaltet beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 150—160° den gesamten Stickstoff als Ammoniak ab (H.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120—130° bilden sich Kohlendioxyd, Ammoniumjodid und wenig Methylamin-hydrojodid (H.). — $AgC_4H_6O_2N_3$ (bei 160°). Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 160° (L., W.). Löslich in heißem Wasser (L., W.).

4. **3.5-Dioxo-6.6-dimethyl-hexahydro-1.2.4-triazin** bezw. **3.5-Dioxy-6.6-dimethyl-1.6-dihydro-1.2.4-triazin** $C_5H_9O_2N_3 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——NH}{CO\cdot C(CH_3)_2}>NH$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)=\!=\!=N}{C(OH)\cdot C(CH_3)_2}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von α-Semicarbazino-isobuttersäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung (Bailey, *Am.* **28**, 402). — Tafeln (aus Alkohol). F: 230° (B.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (B.). — Spaltet bei der Einw. von Bromwasser 2 Atome Stickstoff ab (B., Knox, *Am. Soc.* **29**, 883, 891).

1-[3-Nitro-benzoldiazo]-3.5-dioxo-6.6-dimethyl-hexahydro-1.2.4-triazin $C_{11}H_{12}O_4N_6 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——NH}{CO\cdot C(CH_3)_2}>N\cdot N\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dioxo-6.6-dimethyl-hexahydro-1.2.4-triazin mit m-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung (Bailey, Knox, *Am. Soc.* **29**, 889). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder Kaliumäthylat-Lösung auf α-[1-(3-Nitro-benzoldiazo)-semicarbazino]-isobuttersäure-äthylester (B., K.). — Blaßgelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich explosionsartig bei 130° (korr.). — Bleibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge unverändert. — Kaliumsalz. Nicht rein erhaltene, zinnoberrote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich explosionsartig bei 166° (korr.).

5. **4.6-Dioxo-2-propyl-hexahydro-1.3.5-triazin** $C_6H_{11}O_2N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)}{NH——————CO}>NH$.

4.6-Dioxo-2-[α.α.β-trichlor-propyl]-hexahydro-1.3.5-triazin $C_6H_8O_2N_3Cl_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH(CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3)}{NH——————CO}>NH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. III, S. 322.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_2HO_2N_3$.

1. *4.5-Dioxo-1.2.3-triazolin* $C_2HO_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC——CO}{HN\cdot N\!:\!N}$.

5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-1.2.3-triazolin bezw. **5-p-Toluolazo-4-oxy-1.2.3-triazol (5-p-Toluolazo-1.2.3-triazolon-(4))** $C_9H_9ON_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC——C\!:\!N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{HN\cdot N\!:\!N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot C=\!=C\cdot N\!:\!N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{HN\cdot N\!:\!N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2.3-Triazolon-(4) durch Einw. von p-Toluoldiazoniumsulfat in kalter verdünnter Alkalilauge (Curtius, Thompson, *B.* **39**, 4141; Dimroth, Aickelin, *B.* **39**, 4392). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Zers.) (C., Th.; D., Ai.). Löst sich in Alkalilaugen mit gelber Farbe und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder aus (C., Th.).

1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin, 1-Phenyl-4-isonitroso-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-1.2.3-triazol** $C_8H_6O_2N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC——C\!:\!N\cdot OH}{C_6H_5\cdot N\cdot N\!:\!N}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot C=\!=C\cdot NO}{C_6H_5\cdot N\cdot N\!:\!N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) (Dimroth, Taub, *B.* **39**, 3912, 3915) oder besser aus 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester beim Verseifen mit siedender verdünnter Kalilauge und nachfolgenden Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure in der Kälte (Dim., T.; Dim., Dienstbach, *B.* **41**, 4060); bei Verwendung von Essigsäure statt Salzsäure erhält man das saure Kaliumsalz (Dim., Die.). — Citronengelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). Zersetzt sich nach vorheriger Dunkelfärbung bei ca. 195° (Dim., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, etwas löslich in Wasser (Dim., T.). — Läßt sich bei Abschluß von Licht und Luft einige Tage unzersetzt aufbewahren (Dim., T.). Die Lösung in Alkalilauge zeigt rotblaue Färbung und zersetzt sich innerhalb weniger Sekunden unter Verbreitung von Isonitrilgeruch (Dim., T.). — Beim Eintragen in 36%ige Salzsäure erhält man Oxanil-

hydroximsäurechlorid (Bd. XII, S. 287) (DIM., T.). 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin liefert beim Erwärmen mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure, beim Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit Alkohol oder beim Behandeln des neutralen Natriumsalzes mit alkoh. Natriumacetat-Lösung bei Zimmertemperatur 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-imidazolin-carbonsäure-(2)-anilid (Bd. XXV, S. 252) (DIM., DIE., *B.* **41**, 4079); das Oxyd dieser Verbindung bildet sich beim Erwärmen des Triazolins mit Wasser oder besser mit Alkohol (DIM., T.; vgl. DIM., DIE., *B.* **41**, 4071, 4077). Liefert beim Erwärmen mit $10^{0}/_{0}$iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Furoxandicarbonsäure-dianilid (Syst. No. 4599) (DIM., T.; vgl. DIM., DIE., *B.* **41**, 4069). — $NH_4C_8H_5O_2N_4$. Rotviolette Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (DIM., T.; vgl. DIM., DIE.). — $NaC_8H_5O_2N_4 + aq$. Rote Prismen. Leicht löslich in Wasser mit blauroter Farbe, ziemlich leicht in Alkohol (DIM., DIE.). Die alkoh. Lösung erscheint im auffallenden Licht tiefblau, im durchscheinenden rotviolett. — $KC_8H_5O_2N_4 + C_8H_6O_2N_4 + 3H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Verpufft je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 75° und 100°, ebenso in Berührung mit konz. Schwefelsäure (DIM., DIE.). Zersetzt sich bei mehrwöchigem Aufbewahren. Schwer löslich in Wasser mit braunroter Farbe. Wird von Alkohol, Äther oder Aceton nur teilweise gelöst, indem neutrales Kaliumsalz zurückbleibt. — $KC_8H_5O_2N_4$. Blaugrüne, mikroskopische Nadeln. Verpufft beim Erhitzen oder in Berührung mit konz. Schwefelsäure (DIM., DIE.). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit blauroter Farbe, fast unlöslich in Alkohol. — Silbersalz. *B.* Entsteht aus 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin oder seinem Natriumsalz durch Einw. von Silbernitrat bei Zimmertemperatur in Form eines grünen Pulvers, bei 50° in Form eines bräunlichroten Niederschlags, der beim Abkühlen in die grüne Modifikation übergeht (DIM., DIE.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Mercurosalz. Gelber Niederschlag, der sich rasch in zinnoberrote Nadeln umwandelt (DIM., DIE.).

1-Phenyl-5-oxo-4-acetyloximino-1.2.3-triazolin $C_{10}H_8O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolins und Acetylchlorid in Äther (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4064). — Gelbe Krystallwarzen, die von derberen, roten Krystallen durchsetzt sind. Beim Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther erhält man die gelbe Form fast rein. F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aceton und Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Freiwerden von Essigsäure. Wird schon durch Kaliumacetat in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur verseift.

1-Phenyl-5-oxo-4-benzoyloximino-1.2.3-triazolin $C_{15}H_{10}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C{:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolins und Benzoylchlorid in Äther (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4063). — Existiert in einer roten und einer gelben Modifikation. Beim Lösen in viel Alkohol und langsamen Abkühlen erhält man die rote Form, beim Lösen in wenig Alkohol oder Ligroin und raschem Abkühlen die gelbe. Beide Formen schmelzen bei 132—133° und zersetzen sich heftig bei 135°. Beide Formen lösen sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Ligroin, schwer in Alkohol; die Lösungen sind gelb bis orangegelb; die Lösung der roten Form in Chloroform ist unterhalb 0° vorübergehend blutrot. Bei längerem Aufbewahren der alkoh. Lösung, rascher bei Siedetemperatur, erfolgt Zersetzung unter Entfärbung. — Bei Einw. von 5 n-Natronlauge bei —10° erhält man 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4173).

1-Phenyl-5-oxo-4-[3-nitro-benzoyloximino]-1.2.3-triazolin $C_{15}H_9O_5N_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C{:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolins und 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4064). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 153°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

Carbanilsäurederivat des 1-Phenyl-4-isonitroso-1.2.3-triazolons-(5) $C_{15}H_{11}O_3N_5$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}C{:}N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin und 1 Mol Phenylisocyanat in Äther (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4065). — Orangegelbe Nadeln. F: 110° (Zers.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren unter Auftreten von Isonitrilgeruch. — Beim Schmelzen oder beim Kochen in Xylol erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von 2 Atomen Stickstoff. Wird durch Kaliumacetat in alkoh. Lösung oder durch 5 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur unter Rückbildung von 1-Phenyl-5-oxo-4-oximino-1.2.3-triazolin verseift.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-1.2.3-triazolin bezw. **4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol (4-Benzolazo-1-phenyl-1.2.3-triazolon-(5))** $C_{14}H_{11}ON_5$ =
OC——$C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ bezw. $HO\cdot C$==$C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) durch Einw. von Benzoldiazoniumsalz-Lösung in starker Soda-Lösung unter Kühlung (DIMROTH, *A.* **335**, 86). — Rote Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). F: 131—132°. Löst sich allmählich in verd. Alkalilaugen.

[5-Oxo-4-oximino-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure-amid bezw. **[4-Nitroso-5-oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-essigsäure-amid** $C_4H_5O_3N_5$ = OC——$C:N\cdot OH$ / $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw.
$HO\cdot C$==$C\cdot NO$ / $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Ammoniumsalz des 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amids (S. 136) durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure in der Kälte (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 1387, 3405; C., WELDE, *B.* **40**, 1198, 1199). — Bei der Einw. von Bromwasser auf das Ammoniumsalz in der Kälte entsteht 4.4-Dibrom-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid (C., W., *B.* **40**, 1200; **43** [1910], 857). Beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Salzsäure erfolgt Zersetzung unter Entfärbung und Entwicklung von Stickstoff (C., W., *B.* **40**, 1199). — $NH_4C_4H_4O_3N_5$. Dichroitische Blättchen (violett-gelb). Verpufft bei 138° (C., W., *B.* **40**, 1199). Sehr leicht löslich in Wasser mit violettroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure nach Gelb umschlägt; schwer löslich in Alkohol (C., W., *B.* **40**, 1198; C., TH.). Färbt sich mit nitrosen Gasen carminrot (C., TH.).

[5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-1.2.3-triazolinyl-(1)]-essigsäure bezw. **[4-p-Toluolazo-5-oxy-1.2.3-triazolyl-(1)]-essigsäure (4-p-Toluolazo-1.2.3-triazolon-(5)-essigsäure-(1))** $C_{11}H_{11}O_3N_5$ = OC——$C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $HO_2C\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw.
$HO\cdot C$==$C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $HO_2C\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1) (S. 136) beim Kuppeln mit p-Toluoldiazoniumsulfat in alkal. Lösung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 4143). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Zers.). Löst sich in Alkalilaugen mit orangegelber Farbe.

Amid $C_{11}H_{12}O_2N_6$ = OC——$C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw.
$HO\cdot C$==$C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2.3-Triazolon-(5)-essigsäure-(1)-amid bei Einw. von p-Toluoldiazoniumsulfat in alkal. Lösung (CURTIUS, THOMPSON, *B.* **39**, 4143). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (Zers.). Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe. — Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man eine in Alkalilaugen unlösliche, farblose isomere Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_6$ vom Schmelzpunkt 231° (Zers.).

2. ***3.5-Dioxo-1.2.4-triazolin, Azodicarbonimid,*** Dehydrourazol $C_2HO_2N_3$ =
OC——NH / $N:N\cdot CO$.

4-Phenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-triazolin, Triphenyldehydroguanazol $C_{20}H_{15}N_5$ = $C_6H_5\cdot N:C$——$N\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-3.5-bis-phenylimino-1.2.4-triazolidin (S. 197) durch Oxydation mit salpetriger Säure, Bromwasser, Permanganat, Dichromat oder Quecksilberoxyd (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1721). — Schwarzbraune Nadeln (aus Äther). F: 192°. Löst sich in Äther mit rotvioletter Farbe.

4-p-Tolyl-3.5-bis-p-tolylimino-1.2.4-triazolin, Tri-p-tolyl-dehydroguanazol $C_{23}H_{21}N_5$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C$——$N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $N:N\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1724). — Dunkelbraune, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit blauer bis violettblauer Farbe. — Regeneriert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Äther 4-p-Tolyl-3.5-bis-p-tolylimino-1.2.4-triazolidin. Wird durch konz. Salzsäure zersetzt.

2. Dioxo-Verbindungen $C_3H_3O_2N_3$.

1. ***2.4-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazin*** $C_3H_3O_2N_3 = OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ N{=}CH\end{matrix}>NH$.

2.4-Diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Diamino-1.3.5-triazin**, Formoguanamin $C_3H_5N_5 = HN{:}C<\begin{matrix}NH\cdot C({:}NH)\\ N{=}CH\end{matrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}N\cdot C(NH_2)\\ N{=}CH\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. WEITH, *B.* **9**, 458; CLAUS, *B.* **9**, 722; BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 535. — *B.* Beim Erhitzen von ameisensaurem Guanidin auf 200° (NENCKI, *B.* **7**, 1584). Aus salzsaurem Biguanid beim Versetzen mit absolut-alkoholischer Kalilauge und Chloroform unter Kühlung sowie beim Erhitzen von entwässertem saurem Biguanidsulfat mit Natriumformiat auf 150—200° (B., DIECK., *B.* **25**, 539). Neben Ammelin (S. 244) aus 6-Chlor-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (DIELS, *B.* **32**, 694, 1219). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 329° (korr.; Zers.) (DIELS). Löst sich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser (DIELS). Schwer löslich in Alkohol (N.). Leicht löslich in verd. Salzsäure bezw. verd. Schwefelsäure in der Wärme (DIELS). — $C_3H_5N_5 + HCl$. Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in konz. Salzsäure (N.; DIELS). — $C_3H_5N_5 + HNO_3$. Nadeln oder Prismen (N.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser) (DIELS). — $3C_3H_5N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Säulen (N.; vgl. a. DIELS). — Oxalat $C_3H_5N_5 + C_2H_2O_4$. Krystallkörner. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (N.; B., DIECK.).

2.4-Bis-acetimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Bis-acetamino-1.3.5-triazin** $C_7H_9O_2N_5 = CH_3\cdot CO\cdot N{:}C<\begin{matrix}NH\cdot C({:}N\cdot CO\cdot CH_3)\\ N{=}CH\end{matrix}>NH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N\cdot C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\\ N{=}CH\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid (DIELS, *B.* **32**, 695). — Krystallinische Flocken (aus Wasser oder Aceton).

2.4-Bis-benzimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Bis-benzamino-1.3.5-triazin** $C_{17}H_{13}O_2N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot N{:}C<\begin{matrix}NH\cdot C({:}N\cdot CO\cdot C_6H_5)\\ N{=}CH\end{matrix}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\\ N{=}CH\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Formoguanamin mit Benzoesäureanhydrid (v. HUMNICKI, *C.* **1907** II, 706). — Nadeln (aus Benzol). F: 207—208°. Sehr schwer löslich in Benzol.

1-Phenyl-4-imino-2-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin, Diphenylformoguanamin $C_{15}H_{13}N_5 = HN{:}C<\begin{matrix}NH\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\\ N{=}CH\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N′-Diphenyl-N″-guanyl-guanidin (Bd. XII, S. 371) beim Kochen mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure (CRAMER, *B.* **34**, 2598). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 206°. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. — $2C_{15}H_{13}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser).

1-o-Tolyl-4-imino-2-o-tolylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin, Di-o-tolyl-formoguanamin $C_{17}H_{17}N_5 = HN{:}C<\begin{matrix}NH\cdot C({:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\ N{=}CH\end{matrix}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N′-Di-o-tolyl-N″-guanyl-guanidin (Bd. XII, S. 804) beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (CRAMER, *B.* **34**, 2600). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 255°.

1-p-Tolyl-4-imino-2-p-tolylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin, Di-p-tolyl-formoguanamin $C_{17}H_{17}N_5 = HN{:}C<\begin{matrix}NH{:}C({:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\ N{=}CH\end{matrix}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CRAMER, *B.* **34**, 2601). — F: 222°.

6-Chlor-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin** $C_3H_4N_5Cl = HN{:}C<\begin{matrix}NH\cdot C({:}NH)\\ N{=}CCl\end{matrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}N\cdot C(NH_2)\\ N{=}CCl\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid (S. 35) durch Einw. von Ammoniak (LIEBIG, *A.* **10**, 43; *A. ch.* [2] **56**, 51; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 90; *C. r.* **22**, 455; vgl. a. BINEAU, *A. ch.* [2] **70**, 254; LIE., *A.* **58**, 249). — Nadeln (aus Wasser). 100 cm³ Wasser lösen bei 15° 0,063 g (LEMOULT, *C. r.* **125**, 822; *A. ch.* [7] **16**, 348). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 401,3 kcal (LE.). — Zerfällt beim Erhitzen in Chlorwasserstoff, Ammoniumchlorid und Melon (Bd. III, S. 169) (BI.; LAU., G.). Beim Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid erhält man Formoguanamin (s. o.) und Ammelin (S. 244) (DIELS, *B.* **32**, 694). Gibt bei Einw. von wäßr. Ammoniak im Rohr bei 100°

2.4.6-Triimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 245) (HOFMANN, *B.* **18**, 2765; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 291; LEM.). Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht 6-Oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 244) (LAU., G., *A. ch.* [3] **19**, 92; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 295); reagiert analog mit Kaliumhydrosulfid (KL., *J. pr.* [2] **33**, 296). Bei Einw. von 1 Mol Natriumphenolat in Phenol erhält man 6-Phenoxy-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin, mit überschüssigem Natriumphenolat Cyanursäure-triphenylester (OTTO, *B.* **20**, 2240).

6-Chlor-2-imino-4-methylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2-amino-4-methylamino-1.3.5-triazin** $C_4H_6N_5Cl = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot CH_3)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot CH_3)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-amino-1.3.5-triazin (S. 152) durch Einw. von wäßr. Methylamin-Lösung (DIELS, *B.* **32**, 697). — Wasserhaltige Tafeln (aus Aceton). Enthält bei 100° noch 0,5 H_2O und wird bei 130° wasserfrei. In der Siedehitze leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton und Wasser. Beim Lösen in warmer verdünnter Salzsäure erhält man eine in Alkalilauge lösliche Verbindung (amorphes Pulver; Chloroplatinat: gelbrote Krystallaggregate), vielleicht 6-Oxo-2-imino-4-methylimino-hexahydro-1.3.5-triazin.

6-Chlor-2.4-bis-methylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin** $C_5H_8N_5Cl = CH_3\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot CH_3)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot CH_3)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid (S. 35) bei Einw. von Methylamin in methylalkoholischer (HOFMANN, *B.* **18**, 2766) oder besser in kalter ätherischer Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 293). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 241° (Zers.) (H.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löst sich in siedendem Eisessig unter geringer Zersetzung (H.). — Liefert bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei 150° 2-Imino-4.6-bis-methylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 246) (H.), reagiert analog mit Methylamin (H.; KL.). Bei kurzem Erwärmen in saurer Lösung, beim Kochen mit Natronlauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° erhält man 6-Oxo-2.4-bis-methylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung eine in Prismen krystallisierende Verbindung, wahrscheinlich 2-Methoxy-4.6-bis-methylamino-1.3.5-triazin (H., *B.* **18**, 2770).

6-Chlor-2-imino-4-äthylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2-amino-4-äthylamino-1.3.5-triazin** $C_5H_8N_5Cl = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot C_2H_5)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-äthylamino-1.3.5-triazin (S. 152) durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Überschuß bei 60—70° (DIELS, *B.* **32**, 700). — Nadeln (aus Eisessig). F: 177° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform in der Siedehitze, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert bei 3—4-stündigem Erhitzen mit 33%iger Methylamin-Lösung im Rohr auf 120—125° 2-Imino-4-methylimino-6-äthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 247).

6-Chlor-2-methylimino-4-äthylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2-methylamino-4-äthylamino-1.3.5-triazin** $C_6H_{10}N_5Cl =$ $CH_3\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot C_2H_5)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-methylimino-dihydro-1.3.5-triazin (S. 152) durch Einw. von wäßr. Äthylamin-Lösung (DIELS, *B.* **32**, 701). — Spindelförmige Krystalle (aus Eisessig). Beginnt von 225° an zu sintern und schmilzt unter geringer Gelbfärbung bei 238° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol, sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 110° 2-Imino-4-methylimino-6-äthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 247).

6-Chlor-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-dianilino-1.3.5-triazin** $C_{15}H_{12}N_5Cl = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{N=\!=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot C_6H_5)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid bei Einw. von Anilin in wäßrig-alkoholischer Lösung (LAURENT, *A. ch.* [3] **22**, 98; *C. r.* **22**, 696; *A.* **60**, 273). — Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab. Liefert bei der Einw. von Kalilauge nicht näher beschriebenes 6-Oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin(?) (Flocken; löslich in verd. Salpetersäure, unlöslich in Ammoniak).

6-Chlor-2.4-bis-α-naphthylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-bis-α-naphthylamino-1.3.5-triazin** $C_{23}H_{16}N_5Cl = C_{10}H_7 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7)}{N=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot C(NH \cdot C_{10}H_7)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid und 4 Mol α-Naphthylamin in Äther (FRIES, *B.* **19**, 243). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol α-Naphthylamin im Rohr auf 100° 2.4.6-Tris-α-naphthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 248).

6-Chlor-2.4-bis-β-naphthylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-bis-β-naphthylamino-1.3.5-triazin** $C_{23}H_{16}N_5Cl = C_{10}H_7 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C(:N \cdot C_{10}H_7)}{N=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot C(NH \cdot C_{10}H_7)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid und 4 Mol β-Naphthylamin in Äther (FRIES, *B.* **19**, 2057). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°.

6-Chlor-2.4-bis-[3-amino-4-methyl-phenylimino]-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-bis-[3-amino-4-methyl-anilino]-1.3.5-triazin** $C_{17}H_{18}N_7Cl = (H_2N)(CH_3)C_6H_3 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C[:N \cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)]}{N=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $(H_2N)(CH_3)C_6H_3 \cdot NH \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot C[NH \cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)]}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Formulierung vgl. a. JAUBERT, *B.* **28**, 1648 Anm. 1. — *B.* Aus Cyanurchlorid (S. 35) durch Einw. von 4 Mol 4-Methyl-phenylendiamin-(1.3) in Äther (FRIES, *B.* **19**, 2058). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Zersetzt sich bei 172° (FR.).

6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazono-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazino-1.3.5-triazin** $C_{15}H_{14}N_7Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)}{N=\!=\!=\!=CCl}>NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)}{N=\!=\!=\!=CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid und 4 Mol Phenylhydrazin in Äther (FRIES, *B.* **19**, 2060). — Nadeln (aus Alkohol).

2. ***3(bezw. 5)-Formyl-1.2.4-triazolon-(5 bezw. 3), 1.2.4-Triazolon-(5 bezw. 3)-aldehyd-(3 bezw. 5)*** $C_3H_3O_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{——}NH}{HN \cdot N:C \cdot CHO}$.

1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-aldehyd-(3)-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\text{——}NH}{C_6H_5 \cdot N \cdot N:C \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten aus Chloracetyl-urethan oder Mono-[chloracetyl]-harnstoff und Phenylhydrazin beim Kochen in Alkohol (FRERICHS, BECKURTS, *Ar.* **237**, 347, 348, 353). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 275°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Kälte, leichter in Alkohol und Eisessig in der Wärme; schwer löslich in Alkalilauge. — $AgC_{15}H_{12}ON_5$.

3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N_3$.

1. ***3.5-Dioxo-6-methyl-tetrahydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3.5-Dioxy-6-methyl-1.2.4-triazin*** $C_4H_5O_2N_3 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO \cdot C(CH_3)}>N$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\text{——}N}{C(OH):C(CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus α-[1-(3-Nitro-benzoldiazo)-semicarbazino]-propionsäure-äthylester beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 886). Aus 3.5-Dioxo-6-methyl-hexahydro-1.2.4-triazin (S. 221) durch Oxydation mit Bromwasser (THIELE, B., *A.* **303**, 82; B., KN.) oder als Kaliumsalz bei Einw. von Kaliumäthylat-Lösung (B., KN.). — Krystalle. F: 209° (unkorr.) (TH., B.), 217° (korr.) (B., KN.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln (TH., B.). — $NaC_4H_4O_2N_3$ (B., KN.). — $KC_4H_4O_2N_3$. Schuppen (aus verd. Alkohol + Äther) (B., KN.).

2. ***4.6-Dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin*** bezw. ***4.6-Dioxy-2-methyl-1.3.5-triazin***, Acetoguanamid $C_4H_5O_2N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{NH\text{—}CO}>NH$ bezw. $HO \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N \cdot C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetylurethan und Harnstoff im Rohr auf 155—160° (OSTROGOVICH, *G.* **25** II, 443; **27** II, 417; *A.* **288**, 319; *C.* **1897** II, 897). Entsteht auch aus Monoacetylharnstoff und Urethan bei 180—185° (O., *G.* **27** II, 418; *C.* **1897** II, 897)

sowie aus äquimolekularen Mengen Monoacetylharnstoff und Acetamid beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (O., *G.* **27** II, 429; vgl. a. *G.* **41** II [1911], 70; **44** II, [1914], 562). Beim Erhitzen von Acetylbiuret mit Acetylchlorid im Rohr auf 135—140° (O., *G.* **27** II, 428; **41** II, 70; **44** II, 563). Aus 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° (NENCKI, *B.* **9**, 234). Beim Kochen des Silbersalzes der [4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure (S. 315) mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (KOLB, *J. pr.* [2] **49**, 97). — Wasserfreie Nadeln (aus konzentrierter wäßriger Lösung) oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther), die das Krystallwasser allmählich schon bei Zimmertemperatur abgeben (O., *G.* **44** II, 569; vgl. K.). F: 276—277° (Zers.) (O., *G.* **44** II, 571). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in Ammoniak (K.; O., *G.* **25** II, 445; *A.* **288**, 320). Löst sich in Natriumcarbonat-Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd (K.; O., *G.* **27** II, 428). Läßt sich gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren (O., *G.* **44** II, 572). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,3) Cyanursäure (N., *B.* **9**, 235; O., *G.* **25** II, 446; *A.* **288**, 321). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von Acetoguanamid erhält man ein chlorhaltiges Produkt (Krystalle, die sich beim Erhitzen auf 140° zersetzen; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kalter Natronlauge), das sich beim Kochen mit Wasser oder rascher beim Erwärmen mit Alkalilaugen unter Entstehung von Cyanursäure zersetzt (N.). Durch Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung von Acetoguanamid entsteht ein bromhaltiges Produkt (mikroskopische Krystalle; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther), das beim Kochen mit Wasser in Cyanursäure und Bromoform zerfällt (N.; O., *G.* **25** II, 446; *A.* **288**, 321; vgl. a. O., *G.* **27** II, 428; **44** II, 562 Anm. 2). — $C_4H_5O_2N_3 + HCl$. Nadeln (N.; O., *G.* **25** II, 445; *A.* **288**, 320). — $C_4H_5O_2N_3 + H_2SO_4$. Aus konzentrierter wäßriger Lösung werden krystallwasserfreie nadelförmige Prismen, aus verdünnter Lösung Krystalle mit 1 H_2O erhalten (O., *G.* **44** II, 576; vgl. O., *G.* **27** II, 428). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $NaC_4H_4O_2N_3 + 1,5H_2O$. Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol) (O., *G.* **44** II, 580; vgl. O., *G.* **27** II, 428). Leicht löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol. — $AgC_4H_4O_2N_3$. Nadeln mit 0,5 oder mit 1 H_2O (O., *G.* **44** II, 581; vgl. O., *G.* **25** II, 445; *A.* **288**, 320). Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in konz. Ammoniak. — $Ag_2C_4H_3O_2N_3 + 2,5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (K.). Sehr lichtempfindlich. — $Ba(C_4H_4O_2N_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln (O., *G.* **27** II, 428; **44** II, 583). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $2C_4H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (NENCKI, *B.* **9**, 235) und orangefarbene Prismen (O., *G.* **27** II, 428; **44** II, 573).

6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4-Oxy-6-amino-2-methyl-1.3.5-triazin**, Acetoguanid $C_4H_6ON_4 = HN{:}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N{:}C(CH_3)}{NH—CO}}{>}NH$ bezw. $H_2N{\cdot}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N{:}C(CH_3)}{N\cdot C(OH)}}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Als Carbonat bei 6-stdg. Erhitzen von Acetylurethan mit kohlensaurem Guanidin im Rohr auf 135—140° (OSTROGOVICH, *G.* **27** I, 223). Aus [Acetylguanyl]-harnstoff-hydrochlorid durch Einw. von Ammoniak, Natriumcarbonat-Lösung oder Alkalilaugen in der Kälte (O., *G.* **39** I, 541, 543). Das Kaliumsalz entsteht aus 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin beim Kochen mit konz. Kalilauge (NENCKI, *B.* **9**, 233). — Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Essigsäure; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen, fast unlöslich in Ammoniak (N.; O., *G.* **27** I, 225). — Durch Einw. von Brom in Eisessig oder verd. Bromwasserstoffsäure erhält man 6-Oxo-4-imino-2-dibrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin und 6-Oxo-4-imino-2-tribrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (O., *C.* **1905** II, 1361). — $C_4H_6ON_4 +$ HCl. Nadeln (N.; O., *G.* **27** I, 226). Schwer löslich in kaltem Wasser (O.). — $2C_4H_6ON_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (O., *G.* **27** I, 226). — $NaC_4H_5ON_4 + 2H_2O$ (N.). — $KC_4H_5ON_4 + H_2O$ (110°) (N.). — $AgC_4H_5ON_4$. Lichtempfindliches Krystallpulver (O., *G.* **27** I, 227). — $C_4H_6ON_4 + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (N.). — Pikrat $C_4H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 221—221,5° (O., *C.* **1912** II, 607; vgl. a. O., *C.* **1905** II, 1361; *G.* **34** II, 76; **27** I, 227). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Essigester. — Oxalat $C_4H_6ON_4 + C_2H_2O_4$. Prismatische Nadeln (O., *C.* **1905** II, 1361). Beim Umkrystallisieren aus Wasser tritt Spaltung ein. — Carbonat $2C_4H_6ON_4 + CH_2O_3$. Krystallwarzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd (O., *G.* **27** I, 224). Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln.

6-Oxo-4-acetimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4-Oxy-6-acetamino-2-methyl-1.3.5-triazin** $C_6H_8O_2N_4 = CH_3{\cdot}CO{\cdot}N{:}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N{:}C(CH_3)}{NH—CO}}{>}NH$ bezw. $CH_3{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N{:}C(CH_3)}{N\cdot C(OH)}}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von überschüssigem Acetanhydrid (OSTROGOVICH, *C.*

1905 II, 1361). — Gelbe Lamellen. Färbt sich bei 220° erst rötlich, dann ziegelrot. Löslich in Wasser und Eisessig sowie in Kalilauge und Ammoniak.

4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin**, Acetoguanamin $C_4H_7N_5 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C(CH_3)}{NH\cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N\cdot C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. WEITH, *B.* **9**, 458; CLAUS, *B.* **9**, 722; BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 535. — *B.* Das essigsaure Salz entsteht aus essigsaurem Guanidin beim Erhitzen auf 228—230°; bei Einw. von Natronlauge erhält man die freie Base (NENCKI, *B.* **7**, 776). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 265° (unkorr.) (N., *B.* **7**, 1585). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser (N., *B.* **7**, 776). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 40,2°: $2{,}96\cdot10^{-11}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch das Hydrochlorid) (WOOD, *Soc.* **83**, 576). — Bei Einw. von konz. Salpetersäure erhält man ein gelbes Produkt (N., *B.* **7**, 778). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Acetoguanamin in wenig Wasser entsteht eine in Wasser unlösliche, in Alkalien sehr leicht lösliche Verbindung $C_4H_5N_5Cl_2$, die bei weiterer Einw. von Chlor oder beim Erwärmen mit verd. Säuren in das isomere 4.6-Diimino-2-dichlormethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin übergeht (N., *B.* **9**, 238). Bei Einw. von Brom in siedendem Eisessig oder in Bromwasserstoffsäure erhält man die Hydrobromide des 4.6-Diimino-2-dibrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazins und des 4.6-Diimino-2-tribrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazins, beim Erwärmen mit Bromwasser auf 40—45° Acetoguanamin-hypobromit (s. u.) (OSTROGOVICH, *C.* **1905** II, 1359). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° entsteht 4.6-Dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (N., *B.* **9**, 234), beim Kochen mit Kalilauge 6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (N., *B.* **7**, 778; **9**, 233). Kondensiert sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 4.6-Diimino-2-styryl-tetrahydro-1.3.5-triazin; reagiert analog mit anderen Aldehyden (v. HUMNICKI, *C.* **1907** II, 706). — Acetoguanamin gibt mit Jod-Kaliumjodid in kalter wäßriger oder alkoholischer Lösung erst eine blaue Färbung, dann einen blauen flockigen Niederschlag, der sich bei 35—40° mit gelber Farbe löst und beim Abkühlen wieder erscheint (O., *C.* **1905** II, 1360). — $C_4H_7N_5 + HCl + 2H_2O$. Tafeln und Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (N., *B.* **7**, 777). — $C_4H_7N_5 + HOBr$. *B.* Aus Acetoguanamin durch Einw. von Bromwasser oder unterbromiger Säure (O., *C.* **1905** II, 1360). Krystallinisch. Unlöslich in heißem Wasser. Wird im Sonnenlicht gelb. — $2C_4H_7N_5 + H_2SO_4$. Tafeln. Schwärzt sich bei 270—285° (O., *C.* **1905** II, 1358). — $2C_4H_7N_5 + H_2SO_4 + 1{,}5H_2O$ (O.). — $2C_4H_7N_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (N., *B.* **7**, 778). — $2C_4H_7N_5 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (O.). — $C_4H_7N_5 + H_2SO_4$. Tafeln. F: 238° (O.). Geht beim Umkrystallisieren in das neutrale Sulfat $2C_4H_7N_5 + H_2SO_4 + 1{,}5H_2O$ über. — $C_4H_7N_5 + HNO_3$. Prismen. Verpufft beim Erhitzen (N., *B.* **7**, 777). Leicht löslich in Wasser. — $2C_4H_7N_5 + AgNO_3$. Tafeln (aus Wasser) (N.). — $2C_4H_7N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (N.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_7N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 250—257° braun und schmilzt bei 275° (O., *C.* **1905** II, 1358). — Acetat $2C_4H_7N_5 + C_2H_4O_2$. Verliert bei 100° Essigsäure (N., *B.* **7**, 778). — Oxalate: $4C_4H_7N_5 + C_2H_2O_4 +$ aq. Zeigt wechselnden Wassergehalt (O., *C.* **1905** II, 1358). — $2C_4H_7N_5 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen (O.). — $2C_4H_7N_5 + 3C_2H_2O_4$. Krystallwürfel (O.).

4-Imino-6-acetimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4-Amino-6-acetamino-2-methyl-1.3.5-triazin** $C_6H_9ON_5 = CH_3\cdot CO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}C(CH_3)}{NH\cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH_3)}{N\cdot C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 3 g Acetoguanamin (s. o.) beim Kochen mit 25 cm³ Acetanhydrid (OSTROGOVICH, *C.* **1905** II, 1359). Beim Umkrystallisieren von 4.6-Bis-acetimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin aus Essigsäure oder Essigester (O.). — Pulvriger Niederschlag. Schmilzt bei 284° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig.

4.6-Bis-acetimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Bis-acetamino-2-methyl-1.3.5-triazin** $C_8H_{11}O_2N_5 = CH_3\cdot CO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=\!=\!=}C(CH_3)}{NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=\!=\!=}C(CH_3)}{N\cdot C(NH\cdot CO\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 3 g Acetoguanamin (s. o.) beim Kochen mit 50 cm³ Acetanhydrid (OSTROGOVICH, *C.* **1905** II, 1359). — Nadeln. Schmilzt bei 212—213° zu einer gelben Flüssigkeit. — Geht beim Umkrystallisieren aus Essigsäure oder Essigester in die vorangehende Verbindung über.

4.6-Bis-benzimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Bis-benzamino-2-methyl-1.3.5-triazin** $C_{18}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C(CH_3)}{NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C(CH_3)}{N\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Acetoguanamin (S. 229) und Benzoesäureanhydrid bei 130° (v. HUMNICKI, *C.* **1907** II, 706). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 153—154°.

4.6-Dioxo-2.5-dimethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_5H_7O_2N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!C(CH_3)}{N(CH_3)\cdot CO}>NH$ bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Beim Erhitzen der Silberverbindung des Acetoguanamids (S. 228) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (OSTROGOVICH, *C.* **1897** II, 897; *G.* **27** II, 424). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester, fast unlöslich in Äther. — Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht Methylamin.

5-Äthyl-4.6-dioxo-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_6H_9O_2N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!C(CH_3)}{N(C_2H_5)\cdot CO}>NH$ bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren der Silberverbindung des Acetoguanamids mit Äthyljodid in der Kälte (OSTROGOVICH, *C.* **1897** II, 897; *G.* **27** II, 427). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigester. — Beim Kochen mit konz. Kalilauge erhält man Äthylamin.

1-Phenyl-6-phenylimino-4-acetimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, Acetyl-diphenylacetoguanamin $C_{18}H_{17}ON_5 = CH_3\cdot CO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!\!=\!\!=\!C(CH_3)}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N''-guanyl-guanidin (Bd. XII, S. 371) bei kurzem Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid (CRAMER, *B.* **34**, 2599). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen.

1-o-Tolyl-6-o-tolylimino-4-acetimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, Acetyl-di-o-tolyl-acetoguanamin $C_{20}H_{21}ON_5 = CH_3\cdot CO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!C(CH_3)}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N'-Di-o-tolyl-N''-guanyl-guanidin (Bd. XII, S. 804) beim Erwärmen mit Acetanhydrid (CRAMER, *B.* **34**, 2600). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191°.

4.6-Diimino-2-dichlormethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-dichlormethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_5N_5Cl_2 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!C(CHCl_2)}{NH\cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CHCl_2)}{N\!-\!\!-\!C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Acetoguanamin (S. 229) in wäßr. Suspension bei längerer Einw. von Chlor oder beim Erwärmen der primär entstehenden isomeren Verbindung $C_4H_5N_5Cl_2$ mit verd. Säuren (NENCKI, *B.* **9**, 238). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Leicht löslich in Mineralsäuren und konzentrierten organischen Säuren. — $C_4H_5N_5Cl_2 + AgNO_3$. Krystalle. — $2C_4H_5N_5Cl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

4.6-Dioxo-2-trichlormethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dioxy-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_2O_2N_3Cl_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CCl_3)}{NH\!-\!\!-\!CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CCl_3)}{N\!-\!C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Imino-2.4-bis-trichlormethyl-dihydro-1.3.5-triazin (S. 154) bei 12—15-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (TSCHERVEN-IWANOW, *J. pr.* [2] **46**, 145). — Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

4.6-Diimino-2-trichlormethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_4N_5Cl_3 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\!=\!C(CCl_3)}{NH\cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CCl_3)}{N\cdot C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 37) bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105—110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 82). — Alkoholhaltige Pyramiden oder lösungsmittelfreie Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 235—236°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Mineralsäuren. — Bei Einw. von überschüssigem Ammoniak auf das salzsaure Salz entsteht 6-Oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin (Ammelin, S. 244). — $C_4H_4N_5Cl_3 + HCl + 2H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. Löslich in warmem Wasser. — Chloroplatinat. Orangegelbe Prismen.

4 - Imino - 6 - methylimino - 2 - trichlormethyl - tetrahydro - 1.3.5 - triazin bezw. **4-Amino-6-methylamino-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin** $C_5H_8N_5Cl_3$ = $CH_3\cdot N:C<\begin{smallmatrix}N{=\!=}C(CCl_3)\\NH\cdot C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(CCl_3)\\N\cdot C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Imino-2.4-bis-trichlormethyl-dihydro-1.3.5-triazin (S. 154) mit alkoh. Methylamin-Lösung oder von 6-Methylimino-2.4-bis-trichlormethyl-dihydro-1.3.5-triazin (S. 154) mit alkoh. Ammoniak auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 88). — Krystalle (aus Benzol). F: 153—155°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser.

4.6-Bis-methylimino-2-trichlormethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Bis-methylamino - 2 - trichlormethyl - 1.3.5 - triazin** $C_6H_8N_5Cl_3$ = $CH_3\cdot N:C<\begin{smallmatrix}N{=\!=}C(CCl_3)\\NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\begin{smallmatrix}N{=\!=}C(CCl_3)\\N\cdot C(NH\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin (S. 37) bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Methylamin im Rohr auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 88). — Krystalle (aus Benzol). F: 206—207°. Löslich in Alkohol und Benzol. Beim Versetzen des salzsauren Salzes mit wäßr. Ammoniak oder Alkalilaugen wird Chloroform abgespalten.

6-Oxo-4-imino-2-dibrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4-Oxy-6-amino-2-dibrommethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_4ON_4Br_2$ = $HN:C<\begin{smallmatrix}N:C(CHBr_2)\\NH{-\!-}CO\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(CHBr_2)\\N{-\!-}C(OH)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von Brom in Eisessig oder verd. Bromwasserstoffsäure (OSTROGOVICH, *C.* **1905** II, 1361). — Tafeln. Löslich in Eisessig und in Ammoniak. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. — $C_4H_4ON_4Br_2$ + HBr. Gelbe Prismen. Löslich in Eisessig und in Mineralsäuren. Dissoziiert in Wasser. — $AgC_4H_3ON_4Br_2$. Flockiger Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen auf einem Platinblech. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Pikrat. F: 173° bis 174° (Zers.). Löslich in Methanol, unlöslich in Äther.

4.6 - Diimino - 2 - dibrommethyl - tetrahydro - 1.3.5 - triazin bezw. **4.6 - Diamino-2-dibrommethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_5N_5Br_2$ = $HN:C<\begin{smallmatrix}N{=}C(CHBr_2)\\NH{-}C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(CHBr_2)\\N{-}C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von Brom in siedendem Eisessig oder in verd. Bromwasserstoffsäure (OSTROGOVICH, *C.* **1905** II, 1359). — Nadeln. Färbt sich bei 215° braun und schmilzt bei 223°. — Hydrobromid. Krystalle (aus Eisessig). Löslich in Eisessig und Bromwasserstoffsäure. Wird durch lauwarmes Wasser hydrolysiert. — $C_4H_5N_5Br_2 + H_2SO_4$. *B.* Aus 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von Brom in verd. Schwefelsäure (O.). Krystalle. F: 129—130°. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 206—207°.

6-Oxo-4-imino-2-tribrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4-Oxy-6-amino-2-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_3ON_4Br_3$ = $HN:C<\begin{smallmatrix}N:C(CBr_3)\\NH{-\!-}CO\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(CBr_3)\\N{-}C(OH)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von Brom in Eisessig oder Bromwasserstoffsäure (OSTROGOVICH, *C.* **1905** II, 1361). — Krystallpulver. Färbt sich beim Erhitzen auf 180° braun und schmilzt bei 205° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Löslich in Methanol, unlöslich in Wasser und Essigester. Wird durch Salzsäure und Bromwasserstoffsäure leicht zersetzt. — Das Hydrobromid liefert bei der Einw. von warmem Wasser, Alkalilaugen oder Ammoniak Bromoform und 4.6-Dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin (Ammelid, S. 243). — $C_4H_3ON_4Br_3$ + HBr. Geruchlose Nadeln. Löst sich in Methanol und siedendem Eisessig ohne Zersetzung. — $C_4H_3ON_4Br_3 + HBr + CH_3\cdot CO_2H$. Bei Einw. von methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure wird die Krystallessigsäure abgespalten. — Pikrat. Nadeln. F: 177—178°. Sehr leicht löslich in Methanol. Zersetzt sich mit heißem Wasser unter Bildung von Bromoform.

4.6-Diimino-2-tribrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_4H_4N_5Br_3$ = $HN:C<\begin{smallmatrix}N{=\!=}C(CBr_3)\\NH\cdot C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(CBr_3)\\N\cdot C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin (S. 37) in äther. Lösung und konz. Ammoniak bei mehrtägigem Aufbewahren (BROCHE, *J. pr.* [2] **50**, 105). Das Hydrobromid entsteht aus 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von Brom in siedendem Eisessig oder in Bromwasser-

stoffsäure (OSTROGOVICH, *C.* 1905 II, 1359). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach OSTROGOVICH bei 210° (nach vorheriger Bräunung bei 190°), nach BROCHE jedoch nicht bis 300°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform (BR.; O.). — Beim Behandeln mit Kalilauge oder Salzsäure entstehen Bromoform und 6-Oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin (Ammelin, S. 244) (O.). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Alkohol unter Entstehung von Bromoform und Ammoniumbromid und Auftreten von Isonitrilgeruch (BR.). — Hydrobromid. Gelbliche Prismen. Wird durch Wasser hydrolysiert (O.). — $C_4H_4N_5Br_3 + H_2SO_4 + H_2O$. *B.* Aus 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von 3 Mol Brom in heißer verdünnter Schwefelsäure (O.). Nadeln. F: 129—130° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 194—195° (O.). Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten.

4.6-Bis-methylimino-2-tribrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Bis-methylamino-2-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_6H_8N_5Br_3$ = $CH_3\cdot N:C<\begin{matrix}N{=\!=}C(CBr_3)\\ NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\end{matrix}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N{=\!=}C(CBr_3)\\ N\cdot C(NH\cdot CH_3)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin (S. 37) beim Erwärmen mit überschüssigem Methylamin in Alkohol (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 108). — Nadeln (aus Benzol). F: 263—264°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Alkohol. — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Alkohol unter Entstehung von Bromoform und Ammoniumbromid und Auftreten von Isonitrilgeruch.

4.6-Bis-phenylimino-2-tribrommethyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dianilino-2-tribrommethyl-1.3.5-triazin** $C_{16}H_{12}N_5Br_3 = C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}N{=\!=}C(CBr_3)\\ NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N{=\!=}C(CBr_3)\\ N\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Tris-tribrommethyl-1.3.5-triazin (S. 37) beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin in Alkohol (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 110). — Violette Prismen. F: 280°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser; löslich in Kalilauge.

3. ***5-Oxo-4-acetyl-1.2.3-triazolin, 4-Acetyl-1.2.3-triazolon-(5)*** bezw. ***5-Oxy-4-acetyl-1.2.3-triazol*** $C_4H_5O_2N_3 = \begin{matrix}OC\text{---}CH\cdot CO\cdot CH_3\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot CH_3\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei mehrwöchiger Einw. von verd. Ammoniak auf Diazoacetessigester (WOLFF, *A.* 325, 154). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 128—129° (unter Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung. — Sehr beständig gegen heiße Natronlauge. Wird durch heiße Salzsäure unter Gasentwicklung und Entstehung von Ammoniak zersetzt.

Semicarbazon $C_5H_8O_2N_6 = \begin{matrix}OC\text{---}CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid in Wasser (WOLFF, *A.* 325, 156). — Nadeln (aus Wasser). F: 201° (Zers.). Leicht löslich in Soda-Lösung. — Die heiße alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid grün, die wäßrige Lösung blau gefärbt.

4. 4.6-Dioxo-2-äthyl-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_5H_7O_2N_3 = OC<\begin{matrix}N:C(C_2H_5)\\ NH\text{---}CO\end{matrix}>NH$.

4.6-Diimino-2-äthyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-äthyl-1.3.5-triazin,** Propioguanamin $C_5H_9N_5 = HN:C<\begin{matrix}N{=\!=}C(C_2H_5)\\ NH\text{---}C(:NH)\end{matrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}N:C(C_2H_5)\\ N\cdot C(NH_2)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von propionsaurem Guanidin auf 230° (HAAF, *J. pr.* [2] 43, 78). — Pyramiden (aus Wasser). Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser; löslich in Mineralsäuren und Ammoniak, unlöslich in Natronlauge. — $C_5H_9N_5 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5. Dioxo-Verbindungen $C_6H_9O_2N_3$.

1. ***4.6-Dioxo-2-propyl-tetrahydro-1.3.5-triazin*** $C_6H_9O_2N_3 = OC<\begin{matrix}N:C(CH_2\cdot C_2H_5)\\ NH\text{------}CO\end{matrix}>NH$.

4.6-Diimino-2-propyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-propyl-1.3.5-triazin** $C_6H_{11}N_5 = HN:C<^{N:C(CH_2\cdot C_2H_5)}_{NH-C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<^{N:C(CH_2\cdot C_2H_5)}_{N-C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. WEITH, *B.* **9**, 458; CLAUS, *B.* **9**, 722; BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 535. — *B.* Beim Erhitzen von buttersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* **9**, 229). — Tafeln (aus Wasser). Sublimiert größtenteils bei 230° (N.). Löst sich bei 14,5° in 53,7 Tln., bei 100° in 7 Tln. Wasser (N.). Leicht löslich in warmem Alkohol; löslich in Säuren und in Ammoniak, fast unlöslich in Natronlauge (N.). — $C_6H_{11}N_5 + HCl + 1,5H_2O$. Säulen und Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (N.). — $C_6H_{11}N_5 + AgNO_3$ (N.).

2. ***4.6-Dioxo-2-isopropyl-tetrahydro-1.3.5-triazin*** $C_6H_9O_2N_3 = OC<^{N:C[CH(CH_3)_2]}_{NH-CO}>NH$.

4.6-Diimino-2-isopropyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-isopropyl-1.3.5-triazin** $C_6H_{11}N_5 = HN:C<^{N:C[CH(CH_3)_2]}_{NH-C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<^{N:C[CH(CH_3)_2]}_{N-C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. die Zitate bei der vorangehenden Verbindung. — *B.* Beim Erhitzen von isobuttersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* **9**, 231). — Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 176,7 Tln., bei 100° in 48,6 Tln. Wasser, bei 17° in 18 Tln. 90%igem Alkohol. Unlöslich in Natronlauge und Ammoniak. — $C_6H_{11}N_5 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_6H_{11}N_5 + AgNO_3$. Prismen.

6. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N_3$.

1. ***3.5-Dioxo-6-sek.-butyl-tetrahydro-1.2.4-triazin*** bezw. ***3.5-Dioxy-6-sek.-butyl-1.2.4-triazin*** $C_7H_{11}O_2N_3 = HN<^{CO-NH}_{CO\cdot C[CH(CH_3)\cdot C_2H_5]}>N$ bezw. $N<^{C(OH)=N}_{C(OH)\cdot C[CH(CH_3)\cdot C_2H_5]}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Methyläthylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon bei Einw. von Kalilauge auf dem Wasserbad (LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 964). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 206—207° (Quecksilberbad). Löslich in Kaliumcarbonat-Lösung.

2. ***4.6-Dioxo-2-isobutyl-tetrahydro-1.3.5-triazin*** bezw. ***4.6-Dioxy-2-isobutyl-1.3.5-triazin*** $C_7H_{11}O_2N_3 = OC<^{N:C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{NH-CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<^{N:C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{N-C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6-Diimino-2-isobutyl-tetrahydro-1.3.5-triazin durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BANDROWSKI, *B.* **9**, 242). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) erhält man Cyanursäure (S. 239).

4.6-Diimino-2-isobutyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-isobutyl-1.3.5-triazin** $C_7H_{13}N_5 = HN:C<^{N:C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{NH-C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<^{N:C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{N-C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. WEITH, *B.* **9**, 458; CLAUS, *B.* **9**, 722; BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 535. — *B.* Aus isovaleriansaurem Guanidin beim Erhitzen auf 220—230° (BANDROWSKI, *B.* **9**, 240; vgl. OSTROGOVICH, GHEORGIU, *G.* **62** [1932], 320). — Krystalle mit $0,5H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol). F: 172—173° (unkorr.) (BAN.), 174—175° (korr.) (O., GH.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol (O., GH.). — Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 4.6-Dioxo-2-isobutyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (BAN.). — $C_7H_{13}N_5 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BAN.). — $C_7H_{13}N_5 + H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln (BAN.). — $C_7H_{13}N_5 + AgNO_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (BAN.). Bräunt sich am Licht.

7. 4.6-Dioxo-2-isoamyl-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_8H_{13}O_2N_3 = OC<^{N:C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{NH-CO}>NH$.

4.6-Diimino-2-isoamyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-isoamyl-1.3.5-triazin** $C_8H_{15}N_5 = HN:C<^{N:C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{NH-C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<^{N:C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}_{N-C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen

von saurem Biguanidsulfat (Bd. III, S. 94) mit isobutylessigsaurem Natrium auf 230° (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* **25**, 540). — Nadeln (aus Wasser). F: 176°.

Ein 4.6-Diimino-2-amyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. 4.6-Diamino-2-amyl-1.3.5-triazin, das nach BAMBERGER, DIECKMANN (*B.* **25**, 540; vgl. a. OSTROGOVICH, GHEORGHIU, *G.* **62** [1932], 324) mit obiger Verbindung identisch ist, erhielt BANDROWSKI (*B.* **9**, 243) beim Erhitzen des Guanidinsalzes der Gärungscapronsäure (Bd. II, S. 321) auf 220—230°. — Krystalle (aus Wasser). F: 177—178° (unkorr.) (BAN.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (BAN.). — $C_8H_{15}N_5 + HCl$. Säulen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (BAN.).

8. 4.6-Dioxo-2-n-hexyl-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_9H_{15}O_2N_3 =$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C([CH_2]_5\cdot CH_3)}{NH\text{———}CO}>NH$.

4.6-Diimino-2-n-hexyl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-n-hexyl-1.3.5-triazin** $C_9H_{17}N_5 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C([CH_2]_5\cdot CH_3)}{NH\text{———}C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C([CH_2]_5\cdot CH_3)}{N\text{———}C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus önanthsaurem Guanidin beim Erhitzen auf 236° (HAAF, *J. pr.* [2] **43**, 80). — Tafeln und Nadeln (aus Wasser). F: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Säuren.

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

4.5 (bezw. 6.7)-Dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_6H_5O_2N_3$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. $OC\text{—}CO\text{—}C\text{——}N \gg N$; $H_2C\text{—}CH_2\text{—}C\text{—}NH$ (Ring)
II. $OC\text{—}CO\text{—}C\text{——}N \gg N$; $Cl_2C\text{—}C(H)(Cl)\text{—}C\text{—}NH$ (Ring)
III. $OC\text{—}C(OH){=}C\text{——}N \gg N$; $Cl_2C\text{—}C(Cl){=}C\text{—}NH$ (Ring)

6.6.7 (bezw. 4.5.5)-Trichlor-4.5 (bezw. 6.7)-dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol bezw. **6.6.7 (bezw. 4.5.5)-Trichlor-4 (bezw. 7)-oxy-5 (bezw. 6)-oxo-5.6-dihydro-benztriazol** $C_6H_2O_2N_3Cl_3$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Formen. — Hydrat $C_6H_4O_3N_3Cl_3 = C_6H_2O_2N_3Cl_3 + H_2O$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol (S. 158) mit Wasser (ZINCKE, *A.* **311**, 296). Tafeln (aus wasserfreiem Äther + Benzol). Beginnt bei 130° sich zu zersetzen und verpufft oberhalb 260°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 6.7-Dichlor-4.5-dioxy-benztriazol (S. 123). Liefert beim Erhitzen für sich auf 130° bis 150° sowie beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4), konz. Schwefelsäure oder Acetylchlorid (auf 100°) 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (s. u.). Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht die Verbindung $C_6H_3O_3N_3Cl_2$ (S. 158). Gibt bei Behandlung mit Anilin 6-Chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7) (S. 273).

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_6H_3O_2N_3$.

1. ***4.5 (bezw. 6.7)-Dioxo-4.5 (bezw. 6.7)-dihydro-benztriazol, Benztriazolchinon-(4.5 bezw. 6.7)*** $C_6H_3O_2N_3$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen.

IV. (Benztriazolchinon-Ring mit O, O, —N≫N, —NH)
V. (Benztriazolchinon-Ring mit O, O, Cl, —N≫N, —N(C_6H_5))

1-Phenyl-6-chlor-benztriazolchinon-(4.5) $C_{12}H_6O_2N_3Cl$, Formel V. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-6-chlor-4.5-dioxy-benztriazol (S. 123) mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, *A.* **313**, 279). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). — Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen.

6.7 (bezw. 4.5)-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5 bezw. 6.7) $C_6HO_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol mit Wasser oder mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, *A.* **311**, 300). Aus 6.6.7-Trichlor-4-oxy-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol beim Erhitzen für sich auf 130—150°

(Formel: Benztriazolchinon-Ring mit O, O, Cl, Cl, —N≫N, —NH)

sowie beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4), konz. Schwefelsäure oder Acetylchlorid (auf 100°) (Z., *A.* **311**, 297, 300). Durch kurzes Erhitzen von 4.6.7-Trichlor-5-oxy-benztriazol mit Eisessig + etwas Salpetersäure (D: 1,4) (Z., *A.* **311**, 300). — Rote Nadeln (aus Eisessig + etwas Salpetersäure). Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen und verpufft oberhalb 260°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und heißem Wasser, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Benzol, Toluol und Petroläther. Löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Löslich in kalter Soda-Lösung mit roter Farbe. — Beim Behandeln mit alkal. Chlorkalk-Lösung entsteht 5-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3939) (Z., *A.* **311**, 313). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 6.7-Dichlor-4.5-dioxy-benztriazol (Z., *A.* **311**, 303). Bei der Einw. von Natronlauge erhält man [5-(α.β-Dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure (Syst. No. 3939) (Z., *A.* **311**, 319). Beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol entsteht 6-Chlor-5-oxy-benztriazol-chinon-(4.7)-anil-(7) (S. 273) (Z., *A.* **311**, 302). Liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4187) (Z., *A.* **311**, 302).

1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) $C_{12}H_5O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim kurzen Kochen von 1-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 108) mit Salpetersäure (D: 1,4) und etwas Eisessig (ZINCKE, *A.* **313**, 274). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Eisessig + etwas Salpetersäure). F: 210° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in kalter Natronlauge mit blaugrüner Farbe. — Bei der Oxydation mit Chlorkalk-Lösung entsteht 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3917) (Z., *A.* **313**, 292). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man 1-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-dioxy-benztriazol (S. 124) (Z., *A.* **313**, 277). Beim Behandeln mit Anilin in heißem Alkohol entsteht die Anilin-Verbindung des 1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anils-(7) (S. 273) (Z., *A.* **313**, 275). Liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Eisessig die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4187) (Z., *A.* **313**, 276).

2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) $C_{12}H_5O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Phenyl-4.6.7-trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 108) mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig (ZINCKE, *A.* **370**, 308). — Rote Krystalle (aus Eisessig + etwas Salpetersäure). F: 191°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Lösung und Eisessig entsteht 2-Phenyl-6.7-dichlor-4.5-dioxy-benztriazol (S. 124) (Z., *A.* **370**, 309). Beim Aufbewahren mit 5%iger Natronlauge erhält man [2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure (Syst. No. 3939) (Z., *A.* **370**, 314). Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad 2-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 273) (Z., *A.* **370**, 310). Beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig entsteht 2-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7) (S. 273) (Z., *A.* **370**, 311).

2. ***2′.5′-Dioxo-2′.5′-dihydro-[pyrrolo-3′.4′:2.3-pyrazin]*** [1], ***[Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid*** $C_6H_3O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)-diamid (Bd. XXV, S. 168) im Vakuum (GABRIEL, SONN, *B.* **40**, 4857). — Stäbchen (aus Alkohol), Prismen (aus warmem Wasser). F: 245°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther und Benzol. Löslich in verd. Alkalilauge und Ammoniak, unlöslich in Säuren. — Kaliumsalz. Nadeln.

2. Dioxo-Verbindungen $C_7H_5O_2N_3$.

1. ***3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:4.5-pyridazin]*** [1], ***N.N′-Cinchomeronyl-hydrazin*** $C_7H_5O_2N_3$, Formel I.

1(oder 2)-Phenyl-3.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[pyridino-3′.4′:4.5-pyridazin], N-Phenyl-N.N′-cinchomeronyl-hydrazin, α.β-Cinchomeronyl-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_2N_3$, Formel II oder III. *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-bis-[β-phenyl-hydrazid] (Bd. XXII, S. 158) auf 100—110° (STRACHE, *M.* **11**, 147). — Sublimiert als citronen-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

gelbes Pulver; schmilzt oberhalb 260°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol. Leicht löslich in verd. Natronlauge und verd. Salzsäure.

2. ***2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-copazolin*** bezw. ***2.4-Dioxy-copazolin*** $C_7H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) mit Harnstoff auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2836). Durch Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung auf Cinchomeronsäure-diamid (G., C., *B.* **35**, 2844, 3847; vgl. BLUMENFELD, *M.* **16**, 709). — Gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver. Ist bei 430° noch nicht geschmolzen (G., C.). Sublimierbar (G., C.). Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180—190° 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) (B.; vgl. G., C.). — $C_7H_5O_2N_3 + HCl$. Platten (B.). Leicht löslich in Wasser (G., C.). — $C_7H_5O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 240—243° (Zers.) (B.), 246—248° (Zers.) (G., C.). — $2C_7H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (B.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N_3$.

1. ***1(CO).4-Benzoylen-semicarbazid*** $C_8H_7O_2N_3$, Formel III.

1-Phenyl-1(CO).4-benzoylen-semicarbazid $C_{14}H_{11}O_2N_3$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf α-[2-Amino-benzoyl]-phenylhydrazin in Chloroform (RUPE, RÖSLER, *A.* **301**, 93). — Nadeln (aus Chloroform). F: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in heißem Wasser. — Wird beim Kochen mit Natronlauge zum Teil zersetzt. Wird von siedender Salzsäure nicht verändert.

2. ***ω.ω'-o-Phenylen-biuret*** $C_8H_7O_2N_3$, Formel V.

ω.ω'-o-Phenylen-biguanid $C_8H_9N_5$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution wurde früher für das o-Phenylen-biguanid $C_6H_4<{NH \atop NH}>C:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Bd. XXIV, S. 118) angenommen.

4. 4.6-Dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. 4.6-Dioxy-2-phenyl-1.2-dihydro-1.3.5-triazin $C_9H_9O_2N_3 = OC<{NH\cdot CH(C_6H_5) \atop NH \text{———} CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<{N\cdot CH(C_6H_5) \atop N{=\!=}C(OH)}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen, ω.ω'-Benzal-biuret.

B. Beim Erhitzen von 1 Mol Benzalchlorid mit 3 Mol Harnstoff auf 200° (ABEL, *Am.* **13**, 115). Aus Benzaldehyd und Biuret beim Erhitzen auf 170° (BIGINELLI, *G.* **24** I, 293) oder besser beim Vermischen in kalter konzentrierter Schwefelsäure (OSTROGOVICH, *G.* **39** I, 548). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Harnstoff auf 220—230° (SCHIFF, *A.* **291**, 369). — Prismen (aus Wasser). F: 272—273° (B.; O.; SCH.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Phenol, sehr schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (A.). Löslich in Alkalilauge, unlöslich in Ammoniak (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Benzaldehyd, Harnstoff, Kohlensäure und Ammoniak (A.).

6-Oxo-4-imino-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **6-Oxy-4-amino-2-phenyl-1.2-dihydro-1.3.5-triazin** $C_9H_{10}ON_4 = HN:C<{NH\cdot CH(C_6H_5) \atop NH \text{———} CO}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N\cdot CH(C_6H_5) \atop N{=\!=}C(OH)}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **ω.ω'-Benzal-guanylharnstoff.** *B.* Aus Guanylharnstoffsulfat (Bd. III, S. 89) und einem geringen Überschuß von Benzaldehyd in konz. Schwefelsäure (OSTROGOVICH, *G.* **39** I, 546). — Krystalle. F: 183° bis 184° (Zers.). — Sulfat. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 211—212° (Zers.).

5-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin, ms-Methyl-ω.ω'-benzal-biuret $C_{10}H_{11}O_2N_3 = OC<{NH\cdot CH(C_6H_5) \atop N(CH_3) \text{—} CO}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von ω.ω'-Benzal-biuret (s. o.) mit Methyljodid und methylalkoho-

lischer Kalilauge (SCHIFF, *A*. **291**, 369). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Benzal-bis-methylharnstoff (Bd. VII, S. 217) auf 250° (SCH.). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 238°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

5-Äthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin, ms-Äthyl-ω.ω'-benzal-biuret $C_{11}H_{13}O_2N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CH(C_6H_5)\\N(C_2H_5)-CO\end{smallmatrix}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Beim Erhitzen von ω.ω'-Benzal-biuret mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (SCHIFF, *A*. **291**, 370). — Krystalle (aus Wasser). F: 250°.

4.6-Dithion-2-phenyl-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Dimercapto-2-phenyl-1.2-dihydro-1.3.5-triazin** $C_9H_9N_3S_2 = SC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CH(C_6H_5)\\NH-CS\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $HS\cdot C<\begin{smallmatrix}N\cdot CH(C_6H_5)\\N=C(SH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. weitere desmotrope Formen, **ω.ω'-Benzal-dithiobiuret**. *B*. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumrhodanid auf 160° (BRODSKY, *M*. **8**, 28). — Prismen (aus Alkohol). F: 237° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Löslich in verd. Alkalilauge und in heißer Alkalicarbonat-Lösung. Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Benzaldehyd, Bariumrhodanid, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. — $Ag_2C_9H_7N_3S_2$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak und in Säuren; löslich in Kaliumcyanid-Lösung und daraus durch verd. Schwefelsäure unverändert fällbar. Zersetzt sich oberhalb 115°.

Diacetylderivat $C_{13}H_{13}O_2N_3S_2 = C_9H_7N_3S_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B*. Beim Kochen von ω.ω'-Benzal-dithiobiuret mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BRODSKY, *M*. **8**, 31). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther.

5. 4.6-Dioxo-5-benzyl-hexahydro-1.2.3-triazin $C_{10}H_{11}O_2N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH-NH\\CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$.

2-Phenyl-4.6-dioxo-5-benzyl-hexahydro-1.2.3-triazin („Benzylmalonsäure-phenylazimid") $C_{16}H_{15}O_2N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH-N(C_6H_5)\\CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. *B*. Entsteht neben anderen Verbindungen in geringer Menge aus α-Benzyl-α.γ-dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (Bd. IX, S. 1002) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf 100° (RUHEMANN, MORRELL, *Soc*. **61**, 796). — Nadeln. F: 258°. Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Alkalilaugen.

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N_3$.

1. [Benzimidazol-dicarbonsäure-(4.5 bezw. 6.7)]-imid $C_9H_5O_2N_3$, Formel I, bezw. desmotrope Form.

I. HN—CO / OC / —N / CH / —NH

II. C6H5·N—CO / OC / —N / CH / —NH

[Benzimidazol-dicarbonsäure-(4.5 bezw. 6.7)]-anil $C_{15}H_9O_2N_3$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B*. Beim Kochen von Benzimidazol-dicarbonsäure-(4.5) mit Anilin (O. FISCHER, *B*. **32**, 1314). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Soda-Lösung.

2. 4.6-Dioxo-2-styryl-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_{11}H_9O_2N_3 = OC<\begin{smallmatrix}N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)\\NH-CO\end{smallmatrix}>NH$.

4.6-Diimino-2-styryl-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-styryl-1.3.5-triazin, Benzalacetoguanamin** $C_{11}H_{11}N_5 = HN:C<\begin{smallmatrix}N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)\\NH-C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)\\N-C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B*. Beim Erwärmen von Acetoguanamin (S. 229) mit Benzaldehyd und konz. Schwefelsäure und Zerlegen des entstandenen Sulfats mit Soda (v. HUMNICKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1907**, 20; *C*. **1907** II, 706). — Nadeln. F: ca. 260°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther,

Benzol und Aceton. — $C_{11}H_{11}N_5 + HCl + H_2O$. — $2C_{11}H_{11}N_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$. — Nadeln (aus verd. Methanol). Schmilzt wasserfrei bei 286°. Unlöslich in Alkohol.

Dibenzoylderivat $C_{25}H_{19}O_2N_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_3H_2N_5(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzalacetoguanamin mit Benzoesäureanhydrid auf 130° (v. HUMNICKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1907**, 21; *C.* **1907** II, 706). — Krystalle (aus Alkohol-Benzol). F: 146°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform.

4.6-Diimino-2-[2-nitro-styryl]-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-[2-nitro-styryl]-1.3.5-triazin**, o-Nitrobenzalacetoguanamin $C_{11}H_{10}O_2N_6$ = $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{NH\text{———}C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{N\text{———}C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Sulfat entsteht aus Acetoguanamin und 2-Nitrobenzaldehyd in konz. Schwefelsäure (v. HUMNICKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1907**, 23). — Sulfat. Krystallinisch.

3. **3.6-Dioxo-2-methyl-5-[β-indolyl-methyl]-piperazin, Lactam des Alanyl-tryptophans** $C_{14}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{CO\cdot NH}>CH\cdot CH_3}{NH\text{—}CH}$

Lactam des [dl-Alanyl]-l-tryptophans. *B.* Beim Behandeln von [dl-α-Jod-propionyl]-l-tryptophan-methylester (Bd. XXII, S. 548) mit methylalkoholischem Ammoniak (ABDERHALDEN, BAUMANN, *B.* **41**, 2859). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt gegen 290° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in warmem Eisessig, heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +87° (Eisessig; p = 1).

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N_3$.

1. **3'.4'-Dioxo-3'.4'-dihydro-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]**[1]) $C_{10}H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 3.4-Diamino-1.2-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 804) durch Einw. von salpetriger Säure oder beim Eintragen in kalte Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 25). — Orangerote Tafeln (aus Salpetersäure + Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig. Mit bräunlichroter Farbe löslich in Natriumcarbonat-Lösung; die Lösung in Natronlauge ist fast farblos. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (nicht näher beschriebenes) 3'.4'-Dioxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] [Nadeln; löslich in Natronlauge mit intensiv grüner Farbe]. Beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin und Eisessig erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4187).

2. **2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[chinolino-2'.3':4.5-pyrimidin]**[1]) bezw. **2.6-Dioxy-[chinolino-2'.3':4.5-pyrimidin]**[1]) $C_{11}H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch 1—2-stündiges Erhitzen von Barbitursäure mit 2-Amino-benzaldehyd und Wasser auf 100° (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1341). — Krystallinische Masse (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 280°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Wird von Natronlauge bei 200° unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak in Carbostyril-carbonsäure-(3) übergeführt. — $NaC_{11}H_6O_2N_3 + 2H_2O$. Gelbe Flocken. — $C_{11}H_7O_2N_3 + HCl$.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N_3$.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HN\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH}{OC\text{——}NH\text{——}CO}$.

Verbindung $C_{14}H_{11}N_3S_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HN\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH}{SC\text{——}NH\text{——}CS}$. Über eine Verbindung, der früher diese Formel erteilt wurde, s. Bd. XIII, S. 230.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N_3$.

1. **Azobenzol-[dicarbonsäure-(2.2')-imid], Imid der o.o'-Azobenzoesäure** $C_{14}H_9O_2N_3$, Formel I.

I. [Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch —CO·NH·CO— und —N:N—]   II. [Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch —CO·NH·CO— und —N:N— mit O am Stickstoff]

Azoxybenzol - [dicarbonsäure - (2.2') - imid], Imid der o.o' - Azoxybenzoesäure $C_{14}H_9O_3N_3$, Formel II)[1]. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Dicyan-azoxybenzol (Bd. XVI, S. 646) mit Salzsäure (D: 1,19) auf 180—190° (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 157). — Hellbraune Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 320°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. **Dilactam der 4-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), Dilactam der γ-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-α.α'-lutidin-β-carbonsäure** $C_{15}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit 2-Hydrazino-benzoesäure auf 200° (MICHAELIS, *A.* **366**, 365, 366). — Hellrosa Krystalle (durch Neutralisieren der Lösung in verd. Salzsäure mit Natronlauge). Schmilzt bei 285° und sublimiert bei 300° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Chloroform, sonst nahezu unlöslich; löslich in Säuren unter Salzbildung. — $C_{15}H_{11}O_2N_3+HCl$. Blättchen. Schmilzt bei 285° unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

[Formel: Pyridinring mit zwei CH_3-Gruppen, über —N—CO— und —CO—N— mit einem Benzolring verbunden]

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N_3$.

3.4-Dioxo-3.4-dihydro-[pyridino-3'.2':1.2-phenazin][2]**, [Chinoxalino-2'.3':5.6-chinolinchinon-(7.8)]**[2]) $C_{15}H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — **Hydrat** („Diketochinolinphenazinhydrat") $C_{15}H_7O_2N_3+H_2O$. *B.* Beim Eintragen einiger Tropfen Salpetersäure (D: 1,4) in die siedende Lösung von 4-Chlor-3-oxy-[pyridino-3'.2':1.2-phenazin] (S. 120) in Eisessig (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **290**, 381). Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 270°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Alkohol, sehr leicht in Salpetersäure.

[Formel: Pyridinring, kondensiert mit Chinonring (O:, O) und Phenazin-Ring mit Benzolring]

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

1. **2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure** bezw. **2.4.6-Trioxy-1.3.5-triazin, Cyanursäure** $C_3H_3O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(OH)}{N\cdot C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Wurde von CHEVALLIER, LASSAIGNE (*A. ch.* [2] **13**, 159) als „acide pyro-urique", von SÉRULLAS (*A. ch.* [2] **38**, 379; *Ann. Phys.* **14** [1828], 450; vgl. WÖHLER, *Ann. Phys.* **15** [1829], 622, 625) als „Cyansäure" bezeichnet; zur Bezeichnung „Cyanursäure" vgl. LIEBIG, WÖHLER, *Ann. Phys.* **20** [1830], 383.

B. Beim Erhitzen von Harnsäure (C. W. SCHEELE, Sämtliche Physische und Chemische Werke, herausgegeben von S. FR. HERMBSTÄDT, Bd. II [Berlin 1793], S. 149; CHEVALLIER, LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **13**, 155; WÖHLER, *Ann. Phys.* **15** [1829], 625; *A. ch.* [2] **43**, 70; KODWEISS, *Ann. Phys.* **19** [1830], 11). Beim Behandeln einer Lösung von Harnsäure in verd. Natronlauge mit Wasserstoffperoxyd bei 20°, rascher in der Wärme (SCHOLTZ, *B.* **34**, 4130;

---

[1]) Vgl. zu dieser Formulierung Bd. XVI, S. 620.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

vgl. VENABLE, MOORE, *Am. Soc.* **39** [1917], 1750; WALTERS, WISE, *Am. Soc.* **39**, 2472; V., *Am. Soc.* **40** [1918], 1099). Beim Erhitzen von Cyanurchlorid (S. 35) (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **38**, 384; *Ann. Phys.* **14** [1828], 447, 455) oder Cyanurbromid (EGHIS, *B.* **2**, 60; vgl. MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2893) mit Wasser. Beim Behandeln von Cyanurchlorid mit Kalilauge (SÉR.) sowie mit konz. Salpetersäure oder Schwefelsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **34**, 157). Beim Kochen von Cyanursäureester mit Mineralsäuren oder Alkalien (vgl. z. B. A. W. HOFMANN, *B.* **19**, 2065, 2075, 2081). Aus Trigensäure (S. 221) beim Behandeln mit Salpetersäure oder beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 160° (HERZIG, *M.* **2**, 407). Beim Erwärmen von 4.6-Dioxy-2-methyl-1.3.5-triazin (Acetoguanamid; S. 227) mit Salpetersäure (D: 1,3) (NENCKI, *B.* **9**, 235). Beim Kochen von Ammelid (Melanurensäure; S. 243) mit Säuren oder Alkalien (LIEBIG, *A.* **95**, 264; KNAPP, *A.* **21**, 245, 246, 250; STRIEGLER, *J. pr.* [2] **33**, 164). Bei längerem Kochen von Ammelin (S. 244) mit verd. Salpetersäure (KNAPP). Aus Melamin (S. 245) durch längeres Kochen mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* **10**, 15; vgl. KNAPP) oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (L., *A.* **10**, 19). Beim Erhitzen von Oxamid-acetylhydroxamsäure (Bd. II, S. 555) mit wenig Acetanhydrid auf 100—110° (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* **288**, 316). Cyanursäure bildet sich aus Harnstoff beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (WÖHLER, *Ann. Phys.* **15** [1829], 622; *A. ch.* [2] **43**, 67; LIEBIG, WÖHLER, *Ann. Phys.* **20** [1830], 373; GÖSSMANN, *A.* **99**, 375; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 289), beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 220° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **79**, 128), bei der Einw. von Chlor (WURTZ, *C. r.* **24**, 436; *A.* **64**, 307; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 368) oder Brom (SMOLKA, *M.* **8**, 65) in der Wärme. Beim Erhitzen von salpetersaurem (PELOUZE, *A. ch.* [3] **6**, 69; *A.* **44**, 106; vgl. WIEDEMANN, *J. pr.* [1] **43**, 274; *Ann. Phys.* **74** [1848], 67) oder salzsaurem Harnstoff (DE VRY, *A.* **61**, 249; vgl. SCHIFF, *A.* **299**, 238). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von phosphorsaurem Harnstoff (SCHMELTZER, BIRNBAUM, *Z.* **1869**, 208). Cyanursaurer Harnstoff entsteht bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf Harnstoff (WELTZIEN, *A.* **107**, 219; **132**, 220). Cyanursäure bildet sich bei der Einw. von Ammoniak auf Phosgen (BOUCHARDAT, *C. r.* **69**, 962; *A.* **154**, 354; vgl. a. HANTZSCH, STUER, *B.* **38**, 1042). Beim Erhitzen von Urethan im Rohr auf 200° (SMOLKA, *M.* **11**, 206). Beim Aufbewahren von Harnstoffchlorid (RUPE, METZ, *B.* **36**, 1099 Anm. 2). Bei der Polymerisation von gasförmiger Cyansäure oberhalb 150° (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **67**, 1347; *J.* **1868**, 315; vgl. a. J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 1. Heft, 2. Aufl. [Braunschweig 1901], S. 14). Neben Cyamelid bei der Polymerisation von flüssiger Cyansäure bei 0° (SENIER, WALSH, *Soc.* **81**, 290; vgl. WERNER, FEARON, *Soc.* **117** [1920], 1357). Neben Spuren von Cyamelid beim Eindunsten einer äther. Cyansäure-Lösung (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 129). Aus Cyamelid (Bd. III, S. 35) beim Erhitzen über 135° (v. DEVENTER, s. bei I. H. VAN'T HOFF-E. COHEN, Studien zur chemischen Dynamik [Amsterdam-Leipzig 1896], 178), beim Kochen mit Wasser, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 115—135° (HANTZSCH, *B.* **38**, 1019; vgl. WELTZIEN, *A.* **132**, 222) oder beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge (HANTZSCH, vgl. a. TR., HAU., *C. r.* **69**, 49). Aus Allophansäureäthylester (Bd. III, S. 69) beim Erhitzen für sich (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. Phys.* **20** [1830], 397) oder mit Thionylchlorid und Xylol im Rohr auf 140° bis 150° (SCHROETER, LEWINSKI, *B.* **26**, 2173). Aus Biuret beim Schmelzen (WIEDEMANN, *Ann. Phys.* **74** [1848], 81) sowie beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff auf 160—170° (FINCKH, *A.* **124**, 333), mit Urethan auf 150° (SMOLKA, *M.* **11**, 205; vgl. BAMBERGER, *B.* **23**, 1861) oder mit Kaliumcyanat auf 130° (B., *B.* **23**, 1862). Aus Carbonyldiharnstoff (Bd. III, S. 72) oder Carbonyldibiuret (Bd. III, S. 73) durch Erhitzen für sich, durch Kochen mit Alkalien oder beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen im Rohr auf 150° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 41, 44, 50, 52). Beim Erhitzen von Thiocarbamidsäure-O-äthylester (Xanthogenamid) auf 175° (DEBUS, *A.* **72**, 18, 20) oder von Thiocarbamidsäure-S-äthylester (Thiourethan) im Rohr auf 150° (PINNER, *B.* **14**, 1083). Bei der Einw. von Salzsäure auf die bei der Oxydation von Rhodaniden entstehenden Schwefelcyan-Verbindungen (Bd. III, S. 143) und die aus ihnen beim Behandeln mit Alkali resultierenden Produkte (z. B. Kanarin, Bd. III, S. 170) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **63**, 475; **64**, 442, 456, 457, 461). Beim Erhitzen von Thioprussiamsäuren (Bd. III, S. 150) mit Salzsäure (CLAUS, *A.* **179**, 160). Beim Kochen von Melon (Bd. III, S. 169) mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* **10**, 7, 32; vgl. HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1005) sowie von Melam bezw. Melem (Bd. III, S. 169; vgl. dazu KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 286) mit Säuren (LIEBIG, *A.* **10**, 15; vgl. KNAPP, *A.* **21**, 251). Beim Kochen von Cyamelursäure (Bd. III, S. 170) mit Salpetersäure (HENNEBERG, *A.* **73**, 243) oder von Melonkalium (Bd. III, S. 169) mit Kalilauge oder verd. Salzsäure (LIEBIG, *A.* **95**, 268, 269). Beim Schmelzen von [Carbaminylthioglykolsäure]-anilid (Bd. XII, S. 485) (BECKURTS, FRERICHS, *J. pr.* [2] **66**, 177).

Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser), die an der Luft das Krystallwasser verlieren (WÖHLER, *Ann. Phys.* **15** [1829], 622; *A. ch.* [2] **43**, 68; LIEBIG, WÖHLER, *Ann. Phys.* **20** [1830], 376). Monoklin prismatisch (KEFERSTEIN, *Ann. Phys.* **99** [1856], 284; BILLOWS, *Z. Kr.* **46**, 481; SCHABUS, *J.* **1854**, 375; VOIT, *A.* **132**, 223; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 563). Wasserfreie Krystalle (aus konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure) (W.). Krystallographisches über die wasserfreie Form: VOIT. D (wasserhaltig): 1,722—1,735 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1072); D^0: 1,768

D^{19}: 2,500; D^{24}: 2,228; D^{48}: 1,725 (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **69**, 50; *J.* **1869**, 99). 100 Tle. Wasser lösen bei 8° 0,15 Tle. (LEMOULT, *C. r.* **121**, 351; vgl. LE., *A. ch.* [7] **16**, 370; SCHIFF, *A.* **291**, 375), bei 15° 0,145 bis 0,160 Tle. (SENIER, WALSH, *Soc.* **81**, 291), bei 17° 0,245 Tle. (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1006). 100 g Alkohol lösen bei 21—24° ca. 0,1 g (SENIER, *B.* **19**, 1648; vgl. HERZIG, *B.* **12**, 175). Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäuremonohydrat: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 281. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 221,34 kcal/Mol (LE., *C. r.* **121**, 352; *Bl.* [3] **13**, 1024; *A. ch.* [7] **16**, 372). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: HARTLEY, *Soc.* **41**, 48; HAR., DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 855, 857. Einfluß auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 334. Die elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung wächst mit steigender Temperatur erheblich; elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8 \times 10^{-7}$ (HANTZSCH, *B.* **39**, 145; vgl. BADER, *Ph. Ch.* **6**, 310). Elektrische Leitfähigkeit in Pyridin bei 25°: HAN., CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 232. Elektrische Leitfähigkeit der Natriumsalze in wäßr. Lösung bei 25°: HAN., *B.* **39**, 147, 151. Cyanursäure läßt sich mit 0,1n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie mit starken überschüssigen Basen zweibasische Salze; tertiäre Salze entstehen erst bei ca. 100° (HAN., *B.* **39**, 139, 146). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak: LE., *C. r.* **121**, 352; *Bl.* [2] **13**, 1024; *A. ch.* [7] **16**, 374.

Wasserfreie Cyanursäure liefert beim Erhitzen Cyansäure (LIEBIG, WÖHLER, *Ann. Phys.* **20** [1830], 384; vgl. BAEYER, *A.* **114**, 165; GATTERMANN, ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1192; TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* **67**, 1345); bei Anwesenheit von Wasser entstehen dabei Kohlensäure und Ammoniak (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **38**, 383; *Ann. Phys.* **14** [1828], 454; G., R.) bezw. Kohlensäure und Biuret(?) (SCHENCK, *B.* **38**, 461); Cyansäure bildet sich auch, neben den entsprechenden Cyanaten, beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes bezw. Bariumsalzes der Cyanursäure (L., W.; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **16**, 207). Cyanursäure zerfällt bei der Oxydation mit unterchloriger Säure in Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff (TROOST, HAU., *C. r.* **69**, 203; *J.* **1869**, 100). Ist gegen konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in der Siedehitze beständig (CHEVALLIER, LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **13**, 160; SÉRULLAS). Wird beim Erhitzen mit 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° nur langsam unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt (E. FISCHER, *B.* **31**, 3273). Liefert beim Schmelzen mit wenig Kalium Kaliumcyanat, mit viel Kalium Kaliumcyanid (LIEBIG, *Ann. Phys.* **15** [1829], 563; vgl. SÉRULLAS). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid entsteht Cyanurchlorid (S. 35) (BEILSTEIN, *A.* **116**, 357). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cyanursäure in 3 Mol 5%iger Kalilauge erhält man 1.3.5-Trichlor-2.4.6-trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 256) (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 200). Bei der Destillation von Alkalicyanuraten mit alkylschwefelsaurem Kalium entstehen Isocyanursäureester (S. 249ff.) (WURTZ, *C. r.* **26**, 368; *A.* **71**, 326; vgl. a. W., *A. ch.* [3] **42**, 57, 62; HABICH, LIMPRICHT, *A.* **109**, 101; A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2796; PONOMAREW, *B.* **18**, 3270); diese erhält man auch bei der Einw. von Alkyljodid auf Alkalicyanurate (PON.; E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2616 Anm.) und Silbercyanurat neben geringen Mengen von normalen Cyanursäureestern (S. 126) (HAB., LIMPR.; PON.; HOF., *B.* **18**, 2796; **19**, 2092). Bei tagelanger Einw. von Methyljodid auf getrocknetes Silbercyanurat in wenig absol. Äther bei —10° entsteht 1.3.O^4-Trimethyl-cyanursäure (S. 271) (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1008; vgl. jedoch SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60** [1927], 302, 304). Bei der Einw. von Diazomethan auf wasserfreie Cyanursäure in Äther bildet sich ausschließlich Isocyanursäure-trimethylester (S. 249) (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 664). — Cyanursaures Silber liefert mit Acetylchlorid in Äther 2.4.6-Triacetoxy-1.3.5-triazin (S. 127) (PON.).

Nachweis. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure-Dämpfe (erkennbar am Geruch) (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 769). In heißer Natronlauge fällt das schwer lösliche tertiäre Natriumsalz aus (H., *B.* **3**, 770; NENCKI, *B.* **9**, 235). Gibt mit ammoniakalischer Kupferoxyd-Lösung einen amethystroten, krystallinischen Niederschlag (WÖHLER, *A.* **62**, 250; vgl. CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] **38**, 208).

$NH_4C_3H_2O_3N_3 + H_2O$. Krystalle. Verliert über konz. Schwefelsäure sowie allmählich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° Wasser und Ammoniak und geht in Cyanursäure über (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 386; HANTZSCH, *B.* **39**, 146). 1 Mol löst sich bei 12,5° in 13,5 l Wasser; sehr schwer löslich in Alkohol (LE.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 295,15 kcal/Mol (LE.). — $NaC_3H_2O_3N_3 + H_2O$. Nadeln. Wird bei 120—130° in einem trocknen Luftstrom wasserfrei. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,63 Tle., bei 20° 0,72 Tle. (LE., *A. ch.* [7] **16**, 380). Wärmetönung beim Lösen von wasserhaltigem und wasserfreiem Salz in Wasser: LE. — $Na_2C_3HO_3N_3 + H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser) (PONOMAREW, *B.* **18**, 3269; HA., *B.* **39**, 147; vgl. LE., *A. ch.* [7] **16**, 383). Wärmetönung beim Lösen des wasserfreien Salzes in Wasser von 20°: LE. Ist in verdünnter wäßriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: HA. — $Na_3C_3O_3N_3 + H_2O$. *B.* Aus Cyanursäure und 20%iger Natronlauge beim Kochen oder beim Versetzen mit Alkohol (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 770; LE.; HA., *B.* **35**, 2721; **39**, 150). Nadeln. Schwer löslich in heißer konzentrierter Natronlauge (HO., *B.* **3**, 770). Wärmetönung beim

Lösen des wasserfreien Salzes in Wasser von 21°: Le. Ist in wäßr. Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: Ha. Beim Eindunsten der wäßr. Lösung erhält man das sekundäre Salz (Le.; Po.; Ha.), beim Einleiten von CO_2 in die wäßr. Lösung das primäre Salz (Po.). — $KC_3H_2O_3N_3$. Würfel (aus Wasser) (Liebig, Wöhler, *Ann. Phys.* **20** [1830], 377); Nadeln mit $1H_2O$ (Po., *B.* **18**, 3268; Le., *A. ch.* [7] **16**, 385). Wird bei 130° wasserfrei (Le.). 1 Mol wasserhaltiges Salz löst sich bei 20° in 30 l Wasser; Wärmetönung beim Lösen von wasserfreiem und wasserhaltigem Salz in Wasser von 21°: Le. — $K_2C_3HO_3N_3$. Nadeln (Lie., W.). Leicht löslich in Wasser; Wärmetönung beim Lösen in Wasser von 20°: Le. — $K_2C_3HO_3N_3+H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser (Po.). — $Cu(C_3H_2O_3N_3)_2+C_3H_3O_3N_3+NH_3+H_2O$. Bläulich (Claus, Putensen, *J. pr.* [2] **38**, 216). — $Cu(C_3H_2O_3N_3)_2+2NH_3$. Hellviolette Krystalle (Cl., Pu., *J. pr.* [2] **38**, 208; vgl. Wöhler, *A.* **62**, 251; Wiedemann, *A.* **68**, 324). — $Cu(C_3H_2O_3N_3)_2+3NH_3$. Violette Nadeln (Cl., Pu.). — $Cu(C_3H_2O_3N_3)_2+4NH_3$. Tiefblaues Pulver (Cl., Pu.; vgl. Wöhler). Gibt an der Luft $1NH_3$ ab. — $CuC_3HO_3N_3+3H_2O$. Graublauer Niederschlag (Cl., Pu.). — $CuC_3HO_3N_3+2NH_3$. Tiefviolett (Cl., Pu.). — $CuC_3HO_3N_3+2NH_3+H_2O$. Amethystrote Prismen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Ammoniak; beginnt bei 100° Ammoniak zu entwickeln, wird bei 230° dunkelolivgrün (Wöhler, *A.* **62**, 250). — $Cu_3(C_3O_3N_3)_2+1^1/_2H_2O$. Grüner Niederschlag (Cl., Pu.). — $(HO)_3Cu_3(C_3O_3N_3)+3H_2O$. Bläulichgrünes Pulver (Cl., Pu.). — $AgC_3H_2O_3N_3$. Amorph (Liebig, *A.* **10**, 35; vgl. Hantzsch, Bauer, *B.* **38**, 1006; Le., *A. ch.* [7] **16**, 393). — $Ag_2C_3HO_3N_3$. Krystallisiert aus siedender Lösung wasserfrei (Wöhler, *A.* **62**, 242; Ha., *B.* **39**, 150; vgl. Le.), bei Zimmertemperatur mit $1H_2O$ (Ha.). Unlöslich in Wasser und Essigsäure (W.). — $Ag_2C_3HO_3N_3+2NH_3$. Unlöslich in konz. Ammoniak; verliert oberhalb 60° teilweise Ammoniak und wird bei 200—300° ammoniakfrei (W., *A.* **62**, 244). — $Ag_3C_3O_3N_3$. Nadeln (aus Eisessig) (Ha., *B.* **39**, 151; vgl. Liebig, *A.* **26**, 124; W., *A.* **62**, 244; Debus, *A.* **72**, 22; Le.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und heißem Eisessig (Ha.). — $Mg(C_3H_2O_3N_3)_2+C_3H_3O_3N_3+3H_2O$. Nadeln (Claus, Putensen, *J. pr.* [2] **38**, 220). — $Mg(C_3H_2O_3N_3)_2+14H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (Hantzsch, *B.* **39**, 147). — $Ca(C_3H_2O_3N_3)_2+6H_2O$. Triklin pinakoidal (Billows, *Z. Kr.* **46**, 482; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 564). — $Ca(C_3H_2O_3N_3)_2+8H_2O$. Nadeln. Löslich in siedendem Wasser (Ha., *B.* **39**, 147). — $CaC_3HO_3N_3+H_2O$. Nadeln. Wird bei 165° wasserfrei (Ha., *B.* **39**, 148). — $CaC_3HO_3N_3+3H_2O$. Geht beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser in das Monohydrat über (Ha., *B.* **39**, 148). — $Ca_3(C_3O_3N_3)_2$. Krystalle. Kaum löslich in siedendem Wasser (Ha., *B.* **39**, 151). — $Ba(C_3H_2O_3N_3)_2+2H_2O$. Krystalle (Wöhler, *A.* **62**, 251; Ponomarew, *B.* **18**, 3269; Lemoult, *A. ch.* [7] **16**, 395). Verliert das Krystallwasser teilweise bei 200°, vollständig bei 280° (W.). Unlöslich in Wasser (Po.). — $BaC_3HO_3N_3+H_2O$. Nadeln. Läßt sich nicht durch Erhitzen entwässern (Hantzsch, *B.* **39**, 149). — $BaC_3HO_3N_3+3H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht bei 200° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (Ha., *B.* **39**, 149; vgl. W., *A.* **62**, 252; Le.; Smolka, *M.* **8**, 66; Po.). — $Ba_3(C_3O_3N_3)_2$. Krystalle. Kaum löslich in siedendem Wasser (Ha., *B.* **39**, 151). — $Zn(C_3H_2O_3N_3)_2+2NH_3$. Krystalle (Claus, Putensen, *J. pr.* [2] **38**, 221). — $ZnC_3HO_3N_3+2NH_3$. Krystalle (Cl., Pu.). — $Cd(C_3H_2O_3N_3)_2+2NH_3$. Krystalle (Cl., Pu.). — Mercuricyanurat $Hg_3(C_3O_3N_3)_2+4H_2O$. *B.* Beim Zusatz von überschüssigem Quecksilberacetat zu Trinatriumcyanurat-Lösung bezw. zu einer Lösung von Cyanursäure in 3 Mol Natronlauge bei 0° (Hantzsch, *B.* **35**, 2721; **39**, 153). Farbloses, amorphes Pulver. Ist bei 130° wasserfrei; unlöslich in allen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure; wird durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Quecksilberoxyd und Alkalicyanurat zersetzt (Ha., *B.* **35**, 2721). — Mercuriisocyanurat $Hg_3(C_3O_3N_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Quecksilberacetat auf Cyanursäure in wäßr. Lösung in der Kälte oder bei 100° (Hantzsch, *B.* **35**, 2722). Amorphes Pulver. Unlöslich. — $Hg_3(C_3O_3N_3)_2+4H_2O$. *B.* Bei der Einw. von Quecksilberacetat auf Trinatriumcyanurat in wäßr. Lösung bezw. auf eine Lösung von Cyanursäure in 3 Mol Natronlauge in der Siedehitze (Ha., *B.* **35**, 2722). Amorphes Pulver. Verliert bei ca. 140° $1H_2O$ und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit Alkalilauge nicht zersetzt. — $Pb_3(C_3O_3N_3)_2+2H_2O$. Nadeln (Ponomarew, *B.* **18**, 3269; vgl. Wöhler, *A.* **62**, 247; Chevallier, Lassaigne, *A. ch.* [2] **13**, 161). — $Ag_4Pb(C_3O_3N_3)_2+2H_2O$ (Wöhler, *A.* **62**, 249). — $Mn(C_3H_2O_3N_3)_2+C_3H_3O_3N_3$. Undeutliche Krystalle (Cl., Pu.). — $Co(C_3H_2O_3N_3)_2$. Dunkelblau (Cl., Pu.). — $Co(C_3H_2O_3N_3)_2+6H_2O$. Rote Blättchen (Cl., Pu.). — $Ni(C_3H_2O_3N_3)_2+2C_3H_3O_3N_3+8H_2O$. Hellgrüne Blättchen (Cl., Pu.). — $Ni(C_3H_2O_3N_3)_2+2NH_3$. Rosarotes Pulver (Cl., Pu.). — $Ni(C_3H_2O_3N_3)_2+4NH_3$. Grünblaue Nadeln. Geht bei 100° in die vorangehende Verbindung über (Cl., Pu.). — $2C_3H_3O_3N_3+HgCl_2+4H_2O$ (?). Blättchen, die an der Luft verwittern; leicht löslich in kaltem Wasser (Hantzsch, *B.* **39**, 153).

Cyanursaurer Oxamidsäure-äthylester $3C_4H_7O_3N+C_3H_3O_3N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 155—160°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Tln. siedendem Wasser (Grimaux, *Bl.* [2] **21**, 154). — Cyanursaurer Harnstoff $CH_4ON_2+C_3H_3O_3N_3$. *B.* Beim Kochen von Cyanursäure mit konz. Harnstoff-Lösung (Kodweiss, *Ann. Phys.* **19**

[1830], 11; WIEDEMANN, *Ann. phys.* **74** [1848], 83; *J. pr.* [1] **43**, 280; vgl. WELTZIEN, *A.* **132**, 220). Krystalle. Monoklin (?) (VOIT, *A.* **132**, 221). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° sowie bei der Einw. von Natriumhypobromit wird nur die Harnstoff-Komponente unter Bildung von 2 Mol Ammoniak bezw. 2 Atomen Stickstoff angegriffen (HERZIG, *M.* **2**, 412). — Cyanursaures Biuret $C_2H_5O_2N_3 + C_3H_3O_3N_3$. Krystalle (aus Wasser). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° sowie bei der Einw. von Natriumhypobromit wird nur die Biuret-Komponente unter Bildung von 3 Mol Ammoniak bezw. 2 Atomen Stickstoff angegriffen (HE., *M.* **2**, 411). — Cyanursaures Guanidin $CH_5N_3 + C_3H_3O_3N_3$ (bei 110°). Nadeln (BAMBERGER, *B.* **20**, 71). — Tetramethylammoniumsalz $(CH_3)_4N \cdot C_3H_2O_3N_3 + H_2O$. Säulen (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] **38**, 225). — Cyanursaures Chinolin $3C_9H_7N_3 + C_3H_3O_3N_3$. Krystalle (CL., PU.). — Cyanursaure Salze des Cinchonins: $C_{19}H_{22}ON_2 + C_3H_3O_3N_3 + 4H_2O$. Krystalle. F: 254° (unkorr.; Zers.); schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (CL., PU.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_3H_3O_3N_3 + 10H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 286° (Zers.) (CL., PU.). — Cyanursaure Salze des Chinins: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_3O_3N_3 + 9H_2O$. Krystalle. F: 237° (unkorr.; Zers.); löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser (CL., PU.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_3H_3O_3N_3 + 7H_2O$. Krystalle. F: 243° (unkorr.; Zers.); in heißem Alkohol leichter löslich als in Wasser (CL., PU.).

A. Funktionelle Derivate der Cyanursäure.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxo-Gruppen entstanden sind.

O-Dialkyl- und O-Diacyl-Derivate der Cyanursäure $R \cdot O \cdot C \langle {N \cdot C(O \cdot R) \atop NH - CO} \rangle N$ bezw. $R \cdot O \cdot C \langle {N : C(O \cdot R) \atop N - C(OH)} \rangle N$ (R = Alkyl) s. S. 268, 269.

O-Trialkyl- und O-Triacyl-Derivate der Cyanursäure $R \cdot O \cdot C \langle {N : C(O \cdot R) \atop N \cdot C(O \cdot R)} \rangle N$ (R = Alkyl oder Acyl) s. S. 126 ff.

4.6-Dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure-monoimid bezw. **2.4-Dioxy-6-amino-1.3.5-triazin** $C_3H_4O_2N_4 = OC \langle {NH \cdot C(:NH) \atop NH - CO} \rangle NH$ bezw. $HO \cdot C \langle {N : C(NH_2) \atop N - C(OH)} \rangle N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Melanurensäure, Ammelid.** *B.* Aus Melem bezw. rohem Melam (Bd. III, S. 169) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 287, 295, 297; vgl. a. LIEBIG, *A.* **10**, 30; *Ann. Phys.* **34** [1835], 597; GABRIEL, *B.* **8**, 1166; JÄGER, *B.* **9**, 1556; STRIEGLER, *J. pr.* [2] **33**, 163), beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (KNAPP, *A.* **21**, 243) oder beim Kochen mit konz. Kalilauge (KL.). Beim Kochen von Melonkalium (Bd. III, S. 170) mit Kalilauge (LIEBIG, *A.* **95**, 269). Bei der Einw. von Ammoniak auf Phosgen (BOUCHARDAT, *A.* **154**, 355; vgl. HANTZSCH, STUER, *B.* **38**, 1042; STUER, *B.* **38**, 2326). Beim Erhitzen von Harnstoff über den Schmelzpunkt (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 94; *C. r.* **22**, 456, 462; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 289, 295; SMOLKA, *M.* **11**, 209; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **54**, 371; LIE., *A.* **57**, 114; **58**, 253; HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1010; WERNER, *Soc.* **103** [1913], 2281). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Jodcyan auf 140—150° (POENSGEN, *A.* **128**, 340; HALLWACHS, *A.* **153**, 294; E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **5**, 36). Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit 4 Tln. Harnstoff auf 160—170° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 96). In geringer Menge beim Übergießen von Cyanamid mit wenig verd. Schwefelsäure (BAUMANN, *B.* **6**, 1373). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan im Rohr auf 100° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (CECH, DEHMEL, *B.* **11**, 250). Beim Erhitzen von salzsaurem Dicyandiamidin mit Harnstoff auf 170—180° (SMOLKA, *M.* **11**, 203). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit ca. 12 Tln. Wasser auf 160—170° oder mit Ammoniumcarbonat-Lösung auf 120—130° (BAMBERGER, *B.* **16**, 1074, 1078, 1703). Aus 4.6-Dichlor-2-amino-1.3.5-triazin (S. 152) durch Kochen mit Wasser sowie beim Lösen in warmen Alkalien oder in heißen Mineralsäuren (DIELS, *B.* **32**, 696). Beim Lösen von Ammelin (S. 244) in konz. Schwefelsäure (LIE., *A.* **10**, 30; *Ann. Phys.* **34** [1835], 597; vgl. KL.). Aus Melamin (S. 245) durch Kochen mit konz. Salpetersäure (LIE., *A.* **10**, 30; *Ann. Phys.* **34** [1835], 597) oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° (JÄGER, *B.* **9**, 1556). Bei der Oxydation von Dithiomelanurensäure (S. 258) mit Kaliumpermanganat (KL.). Beim Behandeln von 2.4-Bis-äthylmercapto-6-amino-1.3.5-triazin (S. 270) mit Säuren (KL.). Bei längerem Kochen von 6-Phenoxy-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin mit 2 Mol Kalilauge (OTTO, *B.* **20**, 2240). Bei der Elektrolyse von konzentriertem wäßrigem Ammoniak an Kohleelektroden (MILLOT, *C. r.* **103**, 153; *Bl.* [2] **46**, 245).

Mikroskopische Prismen (aus Wasser), Nadeln (durch Erhitzen des Ammoniumsalzes) (BAMBERGER, *B.* **16**, 1076, 1704; STRIEGLER, *J. pr.* [2] **33**, 163). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (B.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B.; STR.). Leicht löslich in Salzsäure und

Salpetersäure, schwerer in verd. Schwefelsäure und Essigsäure (Str.). Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (Laurent, Gerhardt, *A. ch.* [3] **19**, 94; B.; Str.), löslich in Soda-Lösung (Klason, *J. pr.* [2] **33**, 297). — Liefert beim Erhitzen Cyansäure, Cyanursäure, Ammoniak und Melon (Bd. III, S. 169) (L., G.). Beim Erhitzen im feuchten CO_2-Strom erhält man Cyanamid (Drechsel, *J. pr.* [2] **11**, 293). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Cyanursäure (Str., *J. pr.* [2] **33**, 179). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 170° zu Kohlensäure und Ammoniak (B.). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Kaliumcyanat und Ammoniak (Liebig, *A.* **10**, 32; *Ann. Phys.* **34** [1835], 599). Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Säuren oder Alkalilaugen in Ammoniak und Cyanursäure (Knapp, *A.* **21**, 245; Str., *J. pr.* [2] **33**, 164; Gerhardt, *C. r.* **18**, 160, 161). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhält man Cyanurchlorid (S. 35) (Str., *J. pr.* [2] **32**, 128; **33**, 177). Ist indifferent gegen Chlor, Brom und rauchende Jodwasserstoffsäure (Str., *J. pr.* [2] **33**, 179). Reagiert nicht mit Acetylchlorid, auch nicht bei 200° unter Druck (Str., *J. pr.* [2] **33**, 177).

$C_3H_4O_2N_4 + HCl$. Nadeln (Gabriel, *B.* **8**, 1166; Striegler, *J. pr.* [2] **33**, 166). Gibt bei 100° den gesamten Chlorwasserstoff ab (Str.). — $2C_3H_4O_2N_4 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (Str.). — $C_3H_4O_2N_4 + HNO_3$. Schuppen (Ga.). Verliert schon an der Luft Salpetersäure (Str.). — $NH_4C_3H_3O_2N_4 + C_3H_4O_2N_4 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle, die bei 100° in Ammelid übergehen (Str.). — $NH_4C_3H_3O_2N_4 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Geht an der Luft oder bei der Einw. von Wasser in das vorangehende Salz, beim Erwärmen auf 100° in Ammelid über (Str.). — $NaC_3H_3O_2N_4 + C_3H_4O_2N_4$. Nadeln mit $5H_2O$. Blättchen mit $2H_2O$ (Str.). — $NaC_3H_3O_2N_4 + 3H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther (Str.). — $KC_3H_3O_2N_4 + C_3H_4O_2N_4$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt (Str.). — $KC_3H_3O_2N_4$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (Str.). — $Cu(C_3H_3O_2N_4)_2$. Hellgrünes Pulver (Str.). — $AgC_3H_3O_2N_4 + C_3H_4O_2N_4 + 1^1/_2H_2O$. Gibt das Krystallwasser bei 100° nicht ab; zersetzt sich bei höherer Temperatur (Str.). — $AgC_3H_3O_2N_4$ (bei 160°). Niederschlag (Laurent, Gerhardt, *A. ch.* [3] **19**, 95; *C. r.* **22**, 457). Enthält bei 120° 1 Mol H_2O (Str.). — $AgC_3H_3O_2N_4 + AgNO_3$. Flockiger Niederschlag (Bamberger, *B.* **16**, 1077, 1703). — $Ca(C_3H_3O_2N_4)_2 + aq$. Prismen oder Nadeln. Wird bei 150° wasserfrei (Str.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_3H_3O_2N_4)_2$. Prismen mit $2H_2O$ (B.). Nadeln oder Blättchen mit $2^1/_2H_2O$ (bei 100°) (Str.). Verliert bei 120—130° (B.), 150° (Str.) das Krystallwasser. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B.). — $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot C_3H_3O_2N_4$. Krystalle (B.). — $Co(C_3H_3O_2N_4)_2$ (bei 100°). Ultramarinblaues Pulver (Str.). — $Ni(C_3H_3O_2N_4)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Hellgrünes Pulver (Str.).

6-Oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isocyanursäure-diimid bezw. 2-Oxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin $C_3H_5ON_5 = HN{:}C{<}\begin{matrix}NH\cdot C(:NH)\\ NH\text{——}CO\end{matrix}{>}NH$ bezw. $H_2N\cdot C{<}\begin{matrix}N:C(NH_2)\\ N-C(OH)\end{matrix}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Ammelin**. *B.* Aus Melam (Bd. III, S. 169) beim Kochen mit verd. Kalilauge, verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (Liebig, *A.* **10**, 16, 17, 24; *Ann. Phys.* **34** [1835], 584, 592; vgl. Klason, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 15, S. 10, 13; *J. pr.* [2] **33**, 285, 295) sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (Kl.) oder mit 30%igem Ammoniak auf 150° (Rathke, *B.* **23**, 1675). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Harnstoff auf 180° oder mit Cyanursäure auf ca. 205° (Smolka, Friedreich, *M.* **9**, 701, 704) sowie mit Urethan auf 190—200° (Bamberger, *B.* **23**, 1858; Sm., Fr., *M.* **11**, 42) oder mit Kaliumcyanat auf 200—205° (Bamb.). Aus wasserfreiem Diguanid und Harnstoff bei 150—160° (Sm., Fr., *M.* **10**, 95). Beim Erhitzen von wasserfreiem schwefelsaurem Diguanid mit überschüssigem Urethan auf 190° (Sm., Fr., *M.* **11**, 45). Beim Kochen von Cyanmelamidin (Bd. III, S. 170) mit konz. Salpetersäure (Byk, *J. pr.* [2] **20**, 347). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin mit wäßr. Ammoniak auf 120° oder mit alkoh. Ammoniak auf 160—170° (Weddige, *J. pr.* [2] **33**, 86). Bei gelindem Erwärmen von 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin mit verd. Kalilauge (Laurent, Gerhardt, *A. ch.* [3] **19**, 92; Kl., *J. pr.* [2] **33**, 295). Neben 2.4-Diamino-1.3.5-triazin beim Behandeln von 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (Diels, *B.* **32**, 694). Bei der Einw. von überschüssigem Ammoniak auf salzsaures 4.6-Diamino-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin (W.). Aus Thioammelin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (Kl., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 6, S. 13; *J. pr.* [2] **33**, 295) sowie beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder beim Kochen mit Natronlauge (Ponomarew, Ж. **8**, 221). Bromwasserstoffsaures Ammelin entsteht beim Erhitzen von Thioammelin mit Äthylbromid in Gegenwart von Alkohol auf 110° (Rathke, *B.* **20**, 1062). Beim Kochen von 2-Äthylmercapto-4.6-diamino-1.3.5-triazin (S. 271) mit Salzsäure (Kl., *J. pr.* [2] **33**, 295, 299). — Nadeln (aus Soda-Lösung). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,0075 Tle., bei 100° 0,0303 Tle. Ammelin (Sm., Fr., *M.* **11**, 45). Unlöslich in Alkohol und Äther (Lie.). Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen (Lie.; Sm., Fr., *M.* **11**, 46), löslich in warmer, fast unlöslich in kalter Soda-Lösung,

löslich in konzentriertem wäßrigem Ammoniak (KL., *J. pr.* [2] **33**, 296). Ist eine schwache Base; ihre Salze mit Säuren werden schon durch Wasser teilweise zersetzt (LIE.; SM., FR., *M.* **9**, 706; **11**, 47). — Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Melon (Bd. III, S. 169) (LIE.; SM., FR., *M.* **9**, 702). Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr erst bei 200° vollständig in Ammoniumcarbonat über (SM., FR., *M.* **11**, 50). Liefert beim Auflösen in konz. Schwefelsäure Ammoniak und Ammelid (S. 243) (LIE.). Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure zunächst Ammoniak und Ammelid, bei längerem Kochen entsteht Cyanursäure (KNAPP, *A.* **21**, 255; SM., FR., *M.* **9**, 702). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man Kaliumcyanat und Ammoniak (LIE.). Bleibt beim Kochen mit Acetanhydrid sowie beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Kalilauge unverändert (SM., FR., *M.* **11**, 47). — $C_3H_5ON_5+HCl$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (KL., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 15, S. 11; *J. pr.* [2] **33**, 296; SM., FR., *M.* **9**, 703). — $2C_3H_5ON_5+H_2SO_4+H_2O$. Nadeln (SM., FR., *M.* **11**, 47). — $C_3H_5ON_5+HNO_3$. Säulen (LIE.), Nadeln (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **19**, 103). — $2C_3H_5ON_5+H_2CrO_4+2H_2O$. Gelbe Spieße. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SM., FR., *M.* **11**, 48). — Oxalat $2C_3H_5ON_5+C_2H_2O_4$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (SM., FR., *M.* **11**, 49). — $C_3H_5ON_5+AgOH$. Niederschlag (BYK). — $C_3H_5ON_5+AgNO_3$. Krystalle (LIE.; PONOMAREW). — $2C_3H_5ON_5+2HCl+PtCl_4$. Nadeln (RATHKE, *B.* **20**, 1063), gelbe Prismen (W.).

6-Oxo-2.4-bis-methylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Oxy-4.6-bis-methylamino-1.3.5-triazin** $C_5H_9ON_5 = CH_3\cdot N:C<\begin{matrix}NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\\ NH\text{————}CO\end{matrix}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH\cdot CH_3)\\ N\text{———}C(OH)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin (S. 226) durch Erwärmen mit Säuren oder längeres Kochen mit verd. Natronlauge sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2767, 2770). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 120° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] **33**, 89). — Nadeln. Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen (H.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (H.). Löst sich in Säuren und Alkalien (H.; W.). — $2C_5H_9ON_5+2HCl+PtCl_4$ (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich (H.; W.).

6-Oxo-2.4-bis-äthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Oxy-4.6-bis-äthyl-amino-1.3.5-triazin** $C_7H_{13}ON_5 = C_2H_5\cdot N:C<\begin{matrix}NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\\ NH\text{————}CO\end{matrix}>NH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N:C(NH\cdot C_2H_5)\\ N\text{———}C(OH)\end{matrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus nicht näher untersuchtem 6-Chlor-2.4-bis-äthylamino-1.3.5-triazin (dargestellt aus Cyanurchlorid und Äthylamin) durch Auflösen in Salzsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2776). — Chloroplatinat $2C_7H_{13}ON_5+2HCl+PtCl_4$.

2.4.6-Triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isomelamin bezw. **2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin, Melamin, Cyanuramid** $C_3H_6N_6$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

$$\text{I. }\underset{N^4}{HN}:\underset{4}{C}<\begin{matrix}\overset{3}{NH}\cdot\overset{2}{C}(:NH)^{N^2}\\ \underset{5}{NH}\cdot\underset{6}{C}(:NH)_{N^6}\end{matrix}>\overset{1}{NH}\qquad \text{II. }\underset{N^4}{H_2N}\cdot\underset{4}{C}<\begin{matrix}\overset{3}{N}:\overset{2}{C}(NH_2)^{N^2}\\ \underset{5}{N}\cdot\underset{6}{C}(NH_2)_{N^6}\end{matrix}>\overset{1}{N}$$

B. Rhodanwasserstoffsaures Melamin entsteht neben Melam (Bd. III, S. 169) und anderen Produkten beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid auf 250° (LIEBIG, *A.* **10**, 11, 17, 18; *Ann. Phys.* **34** [1835], 579, 586; vgl. LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 410; CLAUS, *A.* **179**, 121; *B.* **9**, 1915; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 285, 290). Aus Melam erhält man Melamin beim Erhitzen mit 30%igem Ammoniak im Rohr auf 150° (VOLHARD, *J. pr.* [2] **9**, 29; vgl. KL.; RATHKE, *B.* **23**, 1675). Rhodanwasserstoffsaures Melamin wurde ferner von PONOMAREW, Ж. **8**, 215 beim Erhitzen von Persulfocyan (Bd. III, S. 144) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 160° erhalten. Melamin entsteht beim Erhitzen von Cyanamid; bei 150° geht dieses in Dicyandiamid über, das bei höherem Erhitzen in Melamin und Ammoniak zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 302; **13**, 331; vgl. CLOËZ, CANNIZZARO, *C. r.* **32**, 63; *A.* **78**, 229; LEM., *A. ch.* [7] **16**, 409). Melamin erhält man ferner beim Erhitzen von Guanidincarbonat für sich auf 180—190° oder mit Dicyandiamid auf 160° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **10**, 91, 93) oder mit Phenol in wenig heißem Wasser anfangs auf 100°, zuletzt auf 160° (NENCKI, *J. pr.* [2] **17**, 235). Beim Erhitzen von salzsaurem Guanidin mit oder ohne Dicyandiamid auf 180—250° (SM., FR.). Beim Behandeln von Cyanmelamidin (Bd. III, S. 170) mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung sowie mit Salzsäure oder Schwefelsäure bei 100° (BYK, *J. pr.* [2] **20**, 342). Neben Ammelin beim Erhitzen von Cyanursäure-triäthylester (S. 126) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 170—180° (PON., *B.* **18**, 3267). Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Cyanurchlorid (S. 35) oder 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin (S. 225) bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2765; vgl. KL., *J. pr.* [2] **33**, 291; LEM., *A. ch.* [7] **16**, 347; *C. r.* **125**, 824). Beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester (S. 128) oder 2.4-Bis-

methylmercapto-6-amino-1.3.5-triazin (S. 269) oder 2-Methylmercapto-4.6-diamino-1.3.5-triazin (S. 271) mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak im Rohr auf 180° (Ho., *B.* **18**, 2758).

Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (WEIBULL, *J. pr.* [2] **33**, 292; vgl. LIEBIG, *A.* **10**, 18; *Ann. Phys.* **34** [1835], 586; vgl. ferner *Groth, Ch. Kr.* **3**, 564). Schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt (LIE.). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **13**, 332). 1 l Wasser löst bei 15° 0,29 g; leicht löslich in heißem Wasser (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 410). Schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol (DR., *J. pr.* [2] **13**, 333), unlöslich in Äther (LIE.). Löst sich in Kalilauge (LIE., *A.* **10**, 24; *Ann. Phys.* **34** [1835], 592). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 860. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 468,9 kcal/Mol (LEM.). Melamin ist eine schwache Base, deren Salze in wäßr. Lösung sauer reagieren (LIE.; LEM.). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Salzsäure oder Schwefelsäure: LEM. — Gibt beim Kochen mit konz. Salpetersäure (LIE., *A.* **10**, 30; *Ann. Phys.* **34** [1835], 597) oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° (JÄGER, *B.* **9**, 1556) Ammelid und Ammoniak, beim Kochen mit verd. Salpetersäure zuerst Ammelin, dann Ammelid und Cyanursäure (KNAPP, *A.* **21**, 256). Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Melon; liefert beim Schmelzen mit Kalium Ammoniak und Melonkalium, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Kaliumcyanat und bei Anwendung von überschüssigem Melamin Melonkalium (LIE., *A.* **10**, 19; *Ann. Phys.* **34** [1835], 597). Äthylbromid wirkt bei 105° im Rohr auf Melamin nicht ein (CLAUS, *A.* **179**, 122).

$C_3H_6N_6+HCl+{}^1/_2H_2O$. Nadeln (BYK, *J. pr.* [2] **20**, 345; vgl. LIEBIG, *A.* **26**, 187). Unlöslich in Alkohol (BYK). — $C_3H_6N_6+HBr$. Krystalle (aus Alkohol) (CLAUS, *A.* **179**, 123). — $C_3H_6N_6+HI$. Nadeln (CL.). — $2C_3H_6N_6+H_2SO_4$. Nadeln mit $2H_2O$ (JÄGER, *B.* **9**, 1555; DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 304; **13**, 332). Krystallisiert auch mit 1,5 H_2O (DR., *J. pr.* [2] **13**, 332). Enthält nach dem Trocknen bei 130—140° $^1/_2$ H_2O, das bei 180° abgegeben wird (BYK; vgl. DR.). Sehr schwer löslich in Wasser (LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 414). — $C_3H_6N_6+H_2SO_4$. Prismen. Geht bei der Einw. von heißem Wasser in das vorangehende Salz über (NENCKI, *J. pr.* [2] **17**, 236). — $Ag_2C_3H_4N_6$. Amorphes Pulver (WISLICENUS, ZIMMERMANN, *B.* **7**, 289). — $C_3H_6N_6+AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (W., Z.), Nadeln (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2759; LIE., *A.* **10**, 23; *Ann. Phys.* **34** [1835], 591). Löst sich in siedendem Wasser und in Ammoniak (BYK). — $C_3H_6N_6+2AgNO_3$. Nadeln (W., Z.; vgl. PONOMAREW, *B.* **18**, 3267). — $2C_3H_6N_6+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Prismen (Ho.). — $C_3H_6N_6+2HCl+PtCl_4$. Nadeln (Ho.). — Oxalat $2C_3H_6N_6+C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Wasser (LIE., *A.* **10**, 21; *Ann. Phys.* **34** [1835], 589). — Rhodanid $C_3H_6N_6+HSCN$. Nadeln (aus Wasser) (PON., Ж. **8**, 215). Sublimierbar; löslich in heißem Wasser und Alkohol (CLAUS, *B.* **9**, 1916). — Salz des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthols-(2) (Bd. XVI, S. 274) $C_3H_6N_6+C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Hellgelbe Krystalle (RADLBERGER, *M.* **29**, 948). Krystallographisches: BECKE, *M.* **29**, 949. — Salz der 1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XVI, S. 301) $2C_3H_6N_6+C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$. Rote Krystalle (R., *M.* **29**, 943). Krystallographisches: BECKE.

2-Imino-4.6-bis-methylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Amino-4.6-bis-methylamino-1.3.5-triazin, N².N⁴-Dimethyl-melamin** $C_5H_{10}N_6$ = $CH_3\cdot N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\\ NH\text{——}C(:NH)\end{smallmatrix}\!>\!NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C\!<\!\begin{smallmatrix}N{:}C(NH\cdot CH_3)\\ N\text{——}C(NH_2)\end{smallmatrix}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin mit wäßr. Ammoniak auf 150° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2768). — Krystalle. Löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther. Bildet mit Säuren wasserlösliche Salze.

2.4.6-Tris-methylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tris-methylamino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Trimethyl-melamin** $C_6H_{12}N_6 = CH_3\cdot N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\\ NH\cdot C(:N\cdot CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C\!<\!\begin{smallmatrix}N{:}C(NH\cdot CH_3)\\ N\cdot C(NH\cdot CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester (S. 128) mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung auf 170—180° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2763). Aus 6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin beim Erhitzen mit methylalkoholischem Methylamin auf 100° (Ho., *B.* **18**, 2767) oder 140° (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 6, S. 7; *J. pr.* [2] **33**, 293). — F: 115° (KL.). Läßt sich bei 360° ohne Zersetzung destillieren (KL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Alkalilaugen (Ho.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°; wird bei 150° durch Salzsäure in Methylamin und Cyanursäure gespalten (Ho.). — $2C_6H_{12}N_6+2HCl+PtCl_4$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (Ho.). — $C_6H_{12}N_6+2HCl+PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (KL., *Bihang till Svenska Vet.-Akad.-Handlingar* **10**, No. 6, S. 8). In Wasser viel leichter löslich als das vorangehende Salz (Ho.).

2-Imino-4-methylimino-6-äthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Amino-4-methylamino-6-äthylamino-1.3.5-triazin, N⁴-Methyl-N²-äthyl-melamin** $C_6H_{12}N_6$ = $CH_3\cdot N:C<\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\\NH\text{———}C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(NH\cdot C_2H_5)\\N\text{———}C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 6-Chlor-2-amino-4-methylamino-1.3.5-triazin (S. 226) mit 33%igem wäßrigem Äthylamin im Rohr auf 100—110° oder 6-Chlor-2-amino-4-äthylamino-1.3.5-triazin (S. 226) mit 33%igem wäßrigem Methylamin auf 120—125° oder 6-Chlor-2-methylamino-4-äthylamino-1.3.5-triazin (S. 226) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 110° (DIELS, *B.* **32**, 698, 700, 702). — Krystalle (aus Chloroform oder Wasser). F: 176° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 2—3 Tln. siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Chloroform. Leicht löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren. — Nitrat. Nadeln. F: 166° (korr.). — Oxalat. Krystalle. F: 230° (korr.). Ziemlich schwer löslich. — $2C_6H_{12}N_6+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2.4.6-Tris-äthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tris-äthylamino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Triäthyl-melamin** $C_9H_{18}N_6 = C_2H_5\cdot N:C<\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\\NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(NH\cdot C_2H_5)\\N\cdot C(NH\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester mit konz. wäßriger Äthylamin-Lösung auf 180° bis 200° oder besser von Cyanurchlorid mit alkoh. Äthylamin-Lösung auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2775). Beim Erhitzen einer mit gasförmigem Äthylamin unter starker Kühlung gesättigten ätherischen Lösung von rohem 6-Chlor-2.4-bis-äthylamino-1.3.5-triazin auf 100° (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 6, S. 9; *J. pr.* [2] **33**, 293). — Prismen (aus verd. Alkohol) (Ho.), Nadeln (aus Wasser) (KL.). F: 73—74° (Ho.), 73° (KL.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in siedendem Wasser (KL.), löslich in Benzol (Ho.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 861. — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100°; bei 150° erfolgt Spaltung in Äthylamin und Cyanursäure (Ho.). — $2C_9H_{18}N_6+AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser) (Ho.). — $2C_9H_{18}N_6+2HCl+PtCl_4$ (Ho.; KL.). Nadeln. Schwer löslich (Ho.). — $C_9H_{18}N_6+2HCl+PtCl_4$. Goldgelbe Prismen (KL.).

2.4-Diimino-6-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Diamino-6-anilino-1.3.5-triazin, N²-Phenyl-melamin** $C_9H_{10}N_6 = HN:C<\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\\NH\text{———}C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(NH\cdot C_6H_5)\\N\text{———}C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin mit Anilin auf 150° (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 6, S. 11; *J. pr.* [2] **33**, 295). — Prismen (aus Alkohol). F: 284°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $2C_9H_{10}N_6+2HCl+PtCl_4$. Goldgelbe Prismen.

2-Imino-4.6-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin(?) bezw. **2-Amino-4.6-dianilino-1.3.5-triazin, N².N⁴-Diphenyl-melamin(?)** $C_{15}H_{14}N_6$ = $C_6H_5\cdot N:C<\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\\NH\text{———}C(:NH)\end{smallmatrix}>NH$ (?) bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(NH\cdot C_6H_5)\\N\text{———}C(NH_2)\end{smallmatrix}>N$(?) bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1-Phenyl-6-äthylmercapto-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin (S. 272) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (RATHKE, *B.* **21**, 869, 871). — F: 202—204°. — $2C_{15}H_{14}N_6+2HCl+PtCl_4$ (bei 120°). Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

2.4.6-Tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Trianilino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Triphenyl-melamin** $C_{21}H_{18}N_6 = C_6H_5\cdot N:C<\begin{smallmatrix}NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\\NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>NH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C<\begin{smallmatrix}N:C(NH\cdot C_6H_5)\\N\cdot C(NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester mit Anilin im Rohr auf 250—300° oder besser bei der Umsetzung von Cyanurchlorid mit Anilin (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2780, 3218). Man versetzt eine äther. Lösung von Cyanurchlorid mit Anilin und erhitzt das entstandene 6-Chlor-2.4-dianilino-1.3.5-triazin mit Anilin auf 150° (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 294). Aus 1-Phenyl-4.6-bis-phenylimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 258) oder 1-Phenyl-6-äthylmercapto-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin (S. 272) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° bezw. 150° (RATHKE, *B.* **21**, 870, 872). Beim Erhitzen von 1.N².N⁴-Triphenyl-isomelamin (S. 252) mit Alkohol und wenig Ammoniak auf 150° (R., *B.* **21**, 870). Neben Rhodanwasserstoff, Phenylsenföl und 1-Phenyl-4.6-bis-phenylimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin beim Erhitzen von 1.3.5-Triphenyl-isomelamin (S. 253) mit Schwefelkohlenstoff auf 150° (R., *B.* **23**, 1678). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Eisessig). F: 225° (KL.), 228° (Ho.; R., *B.* **21**, 870). Sublimiert unzersetzt bei 360° (KL.). Schwer oder gar nicht löslich in den

gewöhnlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig (KL.). Sehr schwer löslich in siedender Salzsäure (KL.). — Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° in Cyanursäure und Anilin (Ho., *B.* **18**, 3219; R., *B.* **23**, 1679; vgl. KL.). — $2C_{21}H_{18}N_6 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (R., *B.* **21**, 872).

2.4.6-Tris-p-tolylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tri-p-toluidino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Tri-p-tolyl-melamin** $C_{24}H_{24}N_6$ =

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \atop NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>NH$ bezw.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<{N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3) \atop N\cdot C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Cyanurchlorid mit p-Toluidin in Äther und Erhitzen des entstandenen 6-Chlor-2.4-di-p-toluidino-1.3.5-triazins mit p-Toluidin auf 150° (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 294). — Nadeln (aus Eisessig). F: 283°. Sehr schwer oder gar nicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2.4.6-Tris-α-naphthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tris-α-naphthylamino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Tri-α-naphthyl-melamin** $C_{33}H_{24}N_6$ =

$C_{10}H_7\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7) \atop NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)}>NH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C<{N:C(NH\cdot C_{10}H_7) \atop N\cdot C(NH\cdot C_{10}H_7)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-2-α-naphthylamino-1.3.5-triazin oder 6-Chlor-2.4-bis-α-naphthylamino-1.3.5-triazin mit 4 bezw. 2 Mol α-Naphthylamin im Rohr auf 100° (FRIES, *B.* **19**, 244). — Nadeln (aus Chloroform). F: 223°.

2.4.6-Tris-β-naphthylimino-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tris-β-naphthylamino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Tri-β-naphthyl-melamin** $C_{33}H_{24}N_6$ =

$C_{10}H_7\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7) \atop NH\cdot C(:N\cdot C_{10}H_7)}>NH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NH\cdot C<{N:C(NH\cdot C_{10}H_7) \atop N\cdot C(NH\cdot C_{10}H_7)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Cyanurchlorid mit 6 Mol β-Naphthylamin im Rohr auf 150° (FRIES, *B.* **19**, 2057). — Nadeln (aus Nitrobenzol + wenig Alkohol). F: 209°.

2.4.6-Tris-[aminoformyl-imino]-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Triureido-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Tris-aminoformyl-melamin, Cyanurureid** $C_6H_9O_3N_9$ =

$H_2N\cdot CO\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2) \atop NH\cdot C(:N\cdot CO\cdot NH_2)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C<{N:C(NH\cdot CO\cdot NH_2) \atop N\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. Die von HANTZSCH, BAUER (*B.* **38**, 1010) als Cyanurureid aufgefaßte Verbindung ist nach WERNER (*Soc.* **103** [1913], 2281) mit Ammelid (S. 243) identisch.

2.4.6-Tris-[3-amino-4-methyl-phenylimino]-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tris-[3-amino-4-methyl-anilino]-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-melamin** $C_{24}H_{27}N_9 = (H_2N)(CH_3)C_6H_3\cdot N:C<{NH\cdot C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)] \atop NH\cdot C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)]}>NH$

bezw. $(H_2N)(CH_3)C_6H_3\cdot NH\cdot C<{N:C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)] \atop N\cdot C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)]}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Cyanurchlorid mit 6 Mol 2.4-Diamino-toluol im Rohr auf 100° (FRIES, *B.* **19**, 2059). — Rote Krystalle (aus Alkohol), die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

2.4.6-Trihydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Trihydrazino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Triamino-melamin, Cyanurhydrazid** $C_3H_9N_9$ =

$H_2N\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot NH_2) \atop NH\cdot C(:N\cdot NH_2)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot NH\cdot C<{N:C(NH\cdot NH_2) \atop N\cdot C(NH\cdot NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Cyanurchlorid mit Hydrazinhydrat in Alkohol + Acetonitril (FINGER, *J. pr.* [2] **75**, 103). — Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Eisessig.

2.4.6-Tris-phenylhydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4.6-Tris-phenylhydrazino-1.3.5-triazin, N².N⁴.N⁶-Trianilino-melamin, Cyanurphenylhydrazid**

$C_{21}H_{21}N_9 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5) \atop NH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw.

$C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C<{N:C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5) \atop N\cdot C(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-2-phenylhydrazino-1.3.5-triazin (S. 153) mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° (FRIES, *B.* **19**, 2060). — Krystalle (aus Alkohol).

2. Derivate der Cyanursäure, entstanden durch Veränderung der NH-Gruppen bezw. der NH-Gruppen und der Oxo-Gruppen.

Isocyanursäure-monomethylester, Methylisocyanursäure, „Methylcyanursäure" $C_4H_5O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Kochen von ω.ω'-Dimethyl-carbonyldiharnstoff (Bd. IV, S. 67) mit 20%iger Natronlauge oder beim Erwärmen von ω-Nitroso-ω.ω'-dimethyl-carbonyldiharnstoff (Bd. IV, S. 85) mit Wasser auf dem Wasserbad (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2615). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz 296—297° (korr.). Sublimiert ziemlich leicht. Löst sich in 7—8 Tln. siedendem Wasser mit stark saurer Reaktion. Löslich in Alkohol und Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Methyljodid und 2n-Kalilauge im Rohr auf 100° Isocyanursäure-trimethylester. — Gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein rotviolettes, krystallinisches Kupfersalz, das beim Kochen mit Wasser grünblau wird.

Isocyanursäure-dimethylester, Dimethylisocyanursäure, „Dimethylcyanursäure" $C_5H_7O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{NH\text{——}CO}>N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-harnstoff (A. W. HOFMANN, *B.* **19**, 2071) in Gegenwart von Benzaldehyd auf ca. 220° (SCHIFF, *A.* **291**, 371) oder mit überschüssigem Phosgen auf 100° (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2614). Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von N-Methyl-N'-acetylharnstoff (Ho., *B.* **14**, 2728). Bei langsamem Erhitzen von Cyanursäure-dimethylester (S. 268) über 170° (Ho., *B.* **19**, 2069). In sehr geringer Ausbeute aus Isocyanursäure-trimethylester beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung oder beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure im Rohr auf 200° (Ho., *B.* **19**, 2070, 2091). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Monoklin (FOCK, *B.* **19**, 2071). F: 222° (Ho.; FI., FR.), 220,5° (korr.) (SCHIFF). Löslich in Ammoniak und verd. Alkalilauge (Ho., *B.* **14**, 2728; **19**, 2070). — Spaltet beim Erwärmen Methylisocyanat ab (Ho., *B.* **14**, 2728). Liefert bei der Einw. von Alkalien Methylamin und Ammoniak (Ho., *B.* **14**, 2728). Das Silbersalz gibt bei längerer Einw. von Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur Isocyanursäure-trimethylester (Ho., *B.* **19**, 2095). — Isocyanursäure-dimethylester läßt sich unter Verwendung von Phenolphthalein titrimetrisch bestimmen (SCHIFF). Mit Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung erhält man ein violettes, krystallinisches Kupfersalz, das beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der Säure grüne Krystalle liefert (Ho., *B.* **14**, 2729). — $AgC_5H_6O_3N_3 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich (Ho., *B.* **14**, 2728; **19**, 2072).

Isocyanursäure-trimethylester, Trimethylisocyanurat, Trimethylisocyanursäure, „Trimethylcyanursäure" $C_6H_9O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylisocyanat durch Polymerisation (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 61; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 356). Bei der Destillation von Kaliumcyanat oder Kaliumcyanurat mit methylschwefelsaurem Kalium (W., *A. ch.* [3] **42**, 59, 62; *C. r.* **26**, 369; *A.* **71**, 328; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2796). Bei der Einw. von Diazomethan auf wasserfreie Cyanursäure in Äther (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 664). Beim Behandeln von Silbercyanurat mit überschüssigem Methyljodid bei Zimmertemperatur, rascher bei 100° (Ho., *B.* **18**, 2796; **19**, 2092; PONOMAREW, *B.* **18**, 3271). Beim Erhitzen von Cyanursäure oder Methylisocyanursäure mit der berechneten Menge Methyljodid und 2n-Kalilauge im Rohr auf 100° (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2616). Bei längerer Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Dimethylisocyanursäure (Ho., *B.* **19**, 2095). Beim Erhitzen von 1.3.5-Trimethyl-isomelamin mit Salzsäure (Ho., *B.* **18**, 2786). Neben Dimethylisocyanursäure bei langsamem Erhitzen von Cyanursäure-dimethylester (S. 268) über 170° (Ho., *B.* **19**, 2069). Bei längerem Kochen von Cyanursäure-trimethylester (S. 126) (Ho., OLSHAUSEN, *B.* **3**, 272; Ho., *B.* **19**, 2064; KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 130). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **19**, 2066; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 565). F: 175—176° (W., *A. ch.* [3] **42**, 62; FI., FR.), 176° (Po.; Ho., *B.* **19**, 2066). Kp: 274° (W., *A. ch.* [3] **42**, 62; Ho., *B.* **19**, 2064). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 704,2 kcal/Mol (LE.). Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäuremonohydrat: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 281. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem Wasser (W., *A. ch.* [3] **42**, 62). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 859. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220—230° Isocyanursäure-tris-chlormethylester (S. 255), Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff (Ho., *B.* **18**, 2800; **19**, 2088). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Methylamin und Kohlensäure (W., *A. ch.* [3] **42**, 62; Ho., OLSH.). Beim Erwärmen mit 1n-Alkalilauge auf 40—45° erhält man N.N'.N''-Trimethyl-biuret (Bd. IV, S. 79) (E. FISCHER, *B.* **31**, 3273).

1.3.5 - Trimethyl - 4.6 - dioxo - 2 - imino - hexahydro - 1.3.5 - triazin $C_6H_{10}O_2N_4 = OC<\substack{N(CH_3)\cdot C(:NH)\\ N(CH_3)\text{——}CO}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren oder kurzem Kochen einer salzsauren Lösung von 1.3.5-Trimethyl-isomelamin (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2786). — $C_6H_{10}O_2N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). — $C_6H_{10}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich.

1.3.5 - Trimethyl - 2.4.6 - triimino - hexahydro - 1.3.5 - triazin, 1.3.5-Trimethyl-isomelamin $C_6H_{12}N_6 = HN:C<\substack{N(CH_3)\cdot C(:NH)\\ N(CH_3)\cdot C(:NH)}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylcyanamid beim Erwärmen auf ca. 60° (BAUM, *B.* **41**, 524, 525 Anm. 2) sowie beim Eindampfen in wäßriger oder alkoholischer Lösung (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 264; **18**, 2784; BAUMANN, *B.* **6**, 1372). Auf Polymerisation von Methylcyanamid beruht auch die Bildung von Trimethylisomelamin aus Cyanamid und Diazomethan in Äther (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 676) und aus Methylaminotriazsulfol $CH_3\cdot NH\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N\cdot N}{\diagdown S\cdot N}$ (Syst. No. 4673)[1]) beim Erwärmen mit Wasser (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2498). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Sehr hygroskopisch (FR., SCHW.). Verliert das Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure (Ho., *B.* **18**, 2785). Die lufttrockne Substanz schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 123—124°, die wasserfreie bei 179° (FR., SCHW.; vgl. MCKEE, *Am.* **36**, 212; P., Sc.; Ho., *B.* **18**, 2785). Sublimiert oberhalb 100° (Ho.). Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther (FR., SCHW.; vgl. Ho.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und besitzt einen aminartigen Geruch (FR., SCHW.). Leicht löslich in verd. Salzsäure (FR., SCHW.). — Liefert bei kurzem Kochen oder Aufbewahren mit Salzsäure 1.3.5-Trimethyl-4.6-dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin und Ammoniak; zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° gänzlich in Ammoniak und Isocyanursäure-trimethylester (Ho., *B.* **18**, 2786). — $C_6H_{12}N_6 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nadeln (Ho., *B.* **18**, 2786). — $C_6H_{12}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (Ho., *B.* **3**, 264; **18**, 2786). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Isocyanursäure - diäthylester, Diäthylisocyanursäure, „Diäthylcyanursäure" $C_7H_{11}O_3N_3 = OC<\substack{N(C_2H_5)\cdot CO\\ NH\text{——}CO}>N\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-harnstoff (WURTZ, *A. ch.* [3] **30**, 120 Anm.; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **19**, 2078). Bei der Destillation des sekundären Kaliumsalzes der Cyanursäure mit äthylschwefelsaurem Kalium, neben Isocyanursäure-triäthylester (LIMPRICHT, *A.* **74**, 210; HABICH, L., *A.* **109**, 112). Beim Erhitzen des primären Kaliumsalzes der Cyanursäure mit Äthyljodid im Rohr auf 150—180° (PONOMAREW, *B.* **18**, 3270). Beim Schmelzen von Cyanursäure-diäthylester (S. 269) (Ho.). — Krystalle (aus Wasser). Trigonal rhomboedrisch (FOCK, *B.* **19**, 2078; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 565). Schmilzt bei 173° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur (L.; HA., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (L.; HA., L.). Unzersetzt löslich in verd. Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser (L.; HA., L.). — Zersetzt sich kaum beim Kochen mit Kalilauge; zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° sowie beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Kohlensäure, Äthylamin und Ammoniak (L.; HA., L.; P.). Das Bleisalz gibt bei der trocknen Destillation mit äthylschwefelsaurem Kalium Isocyanursäure-triäthylester (L.; HA., L.). — $AgC_7H_{10}O_3N_3$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Wird am Licht allmählich dunkler; beim Erhitzen sublimiert Isocyanursäure-diäthylester (HA., L.). — $Ba(C_7H_{10}O_3N_3)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.).

Isocyanursäure - triäthylester, Triäthylisocyanurat, Triäthylisocyanursäure, „Triäthylcyanursäure" $C_9H_{15}O_3N_3 = OC<\substack{N(C_2H_5)\cdot CO\\ N(C_2H_5)\cdot CO}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation von Kaliumcyanat oder Kaliumcyanurat mit äthylschwefelsaurem Kalium (WURTZ, *A. ch.* [3] **42**, 57; *C. r.* **26**, 368; *A.* **71**, 326; LIMPRICHT, *A.* **74**, 208; **105**, 395; HABICH, LI., *A.* **109**, 101). Beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit Chlorameisensäureäthylester im Rohr auf 200° (WURTZ, HENNINGER, *Bl.* [2] **44**, 27). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Äthylisocyanat (A. W. HOFMANN, *C. r.* **52**, 1290; *J.* **1861**, 515). Beim Erhitzen der Additionsprodukte aus Äthylisocyanat und Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff im Rohr auf dem Wasserbad (GAL, *C. r.* **61**, 529; *A.* **137**, 127). Beim Erhitzen von sekundärem oder tertiärem Silbercyanurat mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 120° (HAB., LI.; vgl. PONOMAREW, *B.* **18**, 3271, 3272). Beim Erhitzen von sekundärem Kaliumcyanurat mit Äthyljodid auf 150—180° (PON.). Aus Cyanursäure-triäthylester bei längerem Erhitzen (PON., *B.* **18**, 3266; vgl. MULDER, *R.* **1**, 202; Ho., *B.* **19**, 2075). Beim Erhitzen von 1.3.5-Triäthyl-isomelamin (S. 251) mit Salzsäure auf 150° (Ho., *B.* **3**, 266; **18**, 2789). Bei der Destillation von Diäthyl-carbäthoxy-isocyanursäure (S. 255), Äthyl-dicarbäthoxy-isocyanursäure (S. 255) oder Tricarbäthoxy-isocyanursäure (S. 255) (W., HE.). Beim

---

[1]) Ist nach OLIVERI-MANDALÀ (*G.* **44** I [1914], 672) N-Methyl-thiocarbamidsäureazid $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$.

Erhitzen von Tricarbäthoxy-isocyanursäure mit Wasser auf 100° (W., HE.). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (FOCK, *B.* **19**, 2076; RAMMELSBERG, *J.* **1857**, 273). F: 95° (W., *A. ch.* [3] **42**, 57; PON.; HO., *B.* **19**, 2075; LEMOULT, *A. ch.* [7] **16**, 358). Destilliert unzersetzt bei 276° (W., *C. r.* **26**, 368; *A.* **71**, 326). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (HAB., LI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (W., *C. r.* **26**, 369; *A.* **71**, 327). Leicht löslich in Säuren (HAB., LI.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1167,8 kcal/Mol (LE.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 860. — Wird beim Kochen mit konz. Salpetersäure nicht zersetzt (HAB., LI.). Reagiert nicht mit Phosphorpentachlorid in der Wärme (HAB., LI.). Trocknes Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° nicht ein; bei 150° erhält man eine Verbindung $C_9H_{11}O_3N_3Cl_4$ (s. u.) (HAB., LI.). Bildet mit Brom kein Additionsprodukt (M., *R.* **1**, 199). Gibt bei längerem Kochen mit Kalilauge Kohlensäure und Äthylamin (W., *A. ch.* [3] **42**, 57; vgl. LI., *A.* **74**, 209; **105**, 395). Mit Barytwasser erhält man in der Siedehitze Kohlensäure und N.N'.N''-Triäthyl-biuret (LI., *A.* **74**, 209; **105**, 395; HAB., LI.; vgl. NENCKI, *B.* **9**, 1011), beim Erhitzen im Rohr Äthylamin (HAB., LI.). Liefert bei der Destillation mit Natriumäthylat Äthylen, Alkohol, N.N'.N''-Triäthyl-guanidin, N.N'.N''-Triäthyl-biuret und Äthylamin (HO., *C. r.* **52**, 1290; *J.* **1861**, 516; vgl. *B.* **2**, 601).

Verbindung $C_9H_{11}O_3N_3Cl_4$. *B.* Aus Triäthylisocyanursäure und trocknem Chlor bei 150° (HABICH, LIMPRICHT, *A.* **109**, 109). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert beim Aufbewahren mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Gefäß eine nicht näher untersuchte Verbindung $C_8H_{11}O_2N_3Cl_2$, Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat. — Gibt mit Silbernitrat in Alkohol keinen Niederschlag.

1.3.5-Triäthyl-4.6-dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin $C_9H_{16}O_2N_4$ = $OC<\begin{matrix}N(C_2H_5)\cdot C(:NH)\\N(C_2H_5)\text{———}CO\end{matrix}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufkochen von 1.3.5-Triäthyl-isomelamin (s. u.) mit Salzsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 604; **18**, 2789). — $2C_9H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

1.3.5-Triäthyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Triäthyl-isomelamin $C_9H_{18}N_6$ = $HN:C<\begin{matrix}N(C_2H_5)\cdot C(:NH)\\N(C_2H_5)\cdot C(:NH)\end{matrix}>N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eindampfen einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Äthylcyanamid auf dem Wasserbad (A. W. HOFMANN, *B.* **2**, 602; **3**, 265; **18**, 2788). Auf Polymerisation von Äthylcyanamid beruht auch die Bildung von Triäthylisomelamin aus Cyanamid und Diazoäthan in Äther (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 677) und aus Äthylaminotriazsulfol $C_2H_5\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}N\cdot N\\S\cdot N\end{matrix}$ (Syst. No. 4673)[1]) beim Kochen mit Wasser (FREUND, SCHWARZ, *B.* **29**, 2499). — Nadeln mit $4H_2O$ (aus Wasser), die beim Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei werden (H., *B.* **18**, 2788). F: 92° (H., *B.* **18**, 2788; P., Sc.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit alkal. Reaktion (H., *B.* **2**, 602; **3**, 265). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **79**, 862. — Beim Aufkochen mit Salzsäure erhält man hauptsächlich 1.3.5-Triäthyl-4.6-dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Triäthylisocyanursäure (H., *B.* **2**, 604; **3**, 266; **18**, 2789). — $C_9H_{18}N_6 + 2HCl + 2AuCl_3$ (bei 100°). Rhomben (H., *B.* **18**, 2789). — $C_9H_{18}N_6 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (H., *B.* **2**, 603; **18**, 2788).

1.3.5-Triisoamyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Triisoamyl-isomelamin $C_{18}H_{36}N_6$ = $HN:C<\begin{matrix}N(C_5H_{11})\cdot C(:NH)\\N(C_5H_{11})\cdot C(:NH)\end{matrix}>N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von rohem Isoamylcyanamid (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 264). — $C_{18}H_{36}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol.

1.3.5-Triallyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin (?), 1.3.5-Triallyl-isomelamin (?) $C_{12}H_{18}N_6$ = $HN:C<\begin{matrix}N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C(:NH)\\N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C(:NH)\end{matrix}>N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (?) s. Bd. IV, S. 210.

Isocyanursäure-monophenylester, Phenylisocyanursäure $C_9H_7O_3N_3$ = $OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-6-oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin oder 1-Phenyl-2.4.6-tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin mit rauchender Salzsäure auf ca. 160° (RATHKE, *B.* **20**, 1070; **21**, 868, 869). Aus 1-Phenyl-6-oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin bei wiederholtem Abdampfen mit konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **11**, 8). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Sublimation oberhalb 240° (SM., FR.). F: 285—289° (unkorr.) (R., *B.* **20**, 1070). Leicht löslich in

---

[1]) Ist nach OLIVERI-MANDALÀ (*G.* **44** I [1914], 672) N-Äthyl-thiocarbamidsäureazid $C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$.

heißem, schwer in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol (R., *B.* **20**, 1070; vgl. SM., FR.). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen (R.; SM., FR.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Anilin, Kohlensäure und Ammoniak (SM., FR.). — $AgC_9H_8O_2N_5$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (R., *B.* **21**, 868; vgl. SM., FR.). Leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak (R., *B.* **21**, 868). — $Ag_2C_9H_7O_2N_5$. Niederschlag (SM., FR.). — $Ba(C_9H_8O_2N_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (SM., FR.).

1-Phenyl-6-oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin $C_9H_9ON_5$ = $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:NH)}{NH\text{———}CO}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von ω-Phenylbiguanid mit Harnstoff auf 150—160° (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* **11**, 1). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Phenylharnstoff auf 150—160° oder besser mit N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 185—190° (SM., FR.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes, der bei stärkerem Erhitzen vollständig verbrennt. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Mineralsäuren, warmer Essigsäure und in Alkalilaugen, schwerer in Ammoniak und heißer Soda-Lösung. — Liefert bei wiederholtem Abdampfen mit konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° Phenylisocyanursäure. — $C_9H_9ON_5 + HCl$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_9H_9ON_5 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. F: 125—130° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_9H_9ON_5 + AgNO_3$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. — $2C_9H_9ON_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser unter Zerfall in das Hydrochlorid und Platinchlorid.

1-Phenyl-6-oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{21}H_{17}ON_5$ = $C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{NH\text{————}CO}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 1-Phenyl-6-äthylmercapto-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (RATHKE, *B.* **20**, 1069). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2-imino-4.6-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin mit rauchender Salzsäure auf 125° (R., *B.* **21**, 869). Aus 1-Phenyl-2.4.6-tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° (R., *B.* **20**, 1070). — Blättchen (aus Alkohol). F: 275° (unkorr.) (R., *B.* **20**, 1070). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform; löst sich in Kalilauge und wird daraus durch Essigsäure gefällt (R., *B.* **20**, 1070). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf ca. 160° Phenylisocyanursäure (R., *B.* **20**, 1070; **21**, 868). — $2C_{21}H_{17}ON_5 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

1-Phenyl-2-imino-4.6-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.N[2].N[4]-Triphenyl-isomelamin $C_{21}H_{18}N_6 = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{NH\text{———}C(:NH)}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-6-äthylmercapto-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (RATHKE, *B.* **21**, 869). — Prismen (aus Alkohol). F: 221°. Schwer löslich in kaltem Alkohol mit alkal. Reaktion. Löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Erwärmen in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad oder besser beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125° 1-Phenyl-6-oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Ammoniak auf 150° 2.4.6-Tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin.

1-Phenyl-2.4.6-tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.N[2].N[4].N[6]-Tetraphenyl-isomelamin $C_{27}H_{22}N_6 = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-guanidin auf 170—180°, wiederholten Auflösen der erhaltenen harzartigen Masse in warmem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser (A. W. HOFMANN, *B.* **7**, 1737; vgl. RATHKE, *B.* **20**, 1066, 1073). Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin bei 170—180° und Behandeln der erhaltenen Harzmasse mit siedendem Alkohol (WEITH, EBERT, *B.* **8**, 913). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XII, S. 405) auf 150° und Behandeln des in Kalilauge unlöslichen Teiles des Reaktionsprodukts mit warmem Alkohol (R., *B.* **20**, 1065). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (H.; W., E.; R., *B.* **20**, 1066). Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (H.; R.). Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; die Lösung entwickelt bei stärkerem Erhitzen Kohlendioxyd und enthält dann Sulfanilsäure (W., E.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Ammoniak, Anilin, Diphenylamin und Blausäure (W., E.). Liefert bei der Einw. von rauchender Salzsäure bei 140° 1-Phenyl-6-oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, bei ca. 160° Phenylisocyanursäure und Anilin (R., *B.* **20**, 1070; **21**, 868). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 280° erhält man Kohlendioxyd, Ammoniak und Anilin (W., E.). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150° Phenylsenföl und 1-Phenyl-4.6-bis-phenylimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin (R., *B.* **20**,

1067). — $C_{27}H_{23}N_6 + HCl$. Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (H.; R.). — $2C_{27}H_{22}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.).

Isocyanursäure-diphenylester, Diphenylisocyanursäure $C_{15}H_{11}O_3N_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{NH\text{——}CO}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Diphenyl-2.4-diimino-6-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin oder 1.3-Diphenyl-2-oxo-4-imino-6-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin mit konz. Salzsäure auf 150° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3230). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 261°. Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 280° in Anilin, Ammoniak und Kohlendioxyd. — $AgC_{15}H_{10}O_3N_3$. Krystalle.

1.3-Diphenyl-2 (oder 6)-oxo-4 (oder 2)-imino-6 (oder 4)-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{21}H_{17}ON_5 = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{NH\text{—}C(:NH)}>N\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot C(:NH)}{NH\text{————}CO}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3.N[4]-Triphenyl-isomelamin beim Kochen mit konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3229). — Krystalle (aus Alkohol). F: 265°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° Diphenylisocyanursäure. — $C_{21}H_{17}ON_5 + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Alkohol).

1.3-Diphenyl-2.4-diimino-6-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.N[4]-Triphenyl-isomelamin $C_{21}H_{18}N_6 = C_6H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot C(:NH)}{NH\text{———}C(:NH)}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen des aus Phenylthioharnstoff und frisch gefälltem Quecksilberoxyd in siedendem Alkohol erhaltenen harzigen Rückstands mit Alkohol (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3226, 3227). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und in Alkohol. Löst sich sehr leicht in Säuren und wird durch Alkalilaugen wieder gefällt. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° 1.3-Diphenyl-2(oder 4)-oxo-4(oder 2)-imino-6-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° erhält man Diphenylisocyanursäure. — $C_{21}H_{18}N_6 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{21}H_{18}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 100°). Warzen. Sehr schwer löslich.

Isocyanursäure-triphenylester, Triphenylisocyanurat, Triphenylisocyanursäure $C_{21}H_{15}O_3N_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3.5-Triphenyl-isomelamin bei kurzem Kochen mit Alkohol und Salzsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 268) sowie bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (Ho., *B.* **18**, 3225). Aus Phenylisocyanat beim Erhitzen mit Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumcarbonat oder Natriumformiat (Ho., *B.* **18**, 765, 766) oder durch Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat (MICHAEL, *B.* **38**, 30; DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1261 Anm. 2) oder Natriumphenolat (HANTZSCH, MAI, *B.* **28**, 2472). — Nadeln (aus Alkohol) (Ho., *B.* **18**, 765, 3225; STOLLÉ, *B.* **41**, 1126); Krystalle mit 1 C_6H_6 (aus Benzol), die leicht unter Abgabe von Benzol verwittern (ST.). F: 275° (Ho., *B.* **18**, 3225; HA., MAI). Nicht unzersetzt destillierbar (Ho., *B.* **3**, 269). Löslich in Äther und siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (Ho., *B.* **3**, 269). Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäuremonohydrat: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 281. — Zerfällt beim Erhitzen auf 300° in Kohlendioxyd und Diphenylcarbodiimid (Bd. XII, S. 449) (ST.). Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung Phenylurethan (D., K.).

1.3.5-Triphenyl-4.6-dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{21}H_{16}O_2N_4$ = $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.3.5-Triphenyl-isomelamin mit Salzsäure (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3225). — Nadeln (aus Alkohol). F: 272°. — $2C_{21}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Amorph.

1.3.5-Triphenyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Triphenyl-isomelamin $C_{21}H_{18}N_6 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot C(:NH)}{N(C_6H_5)\cdot C(:NH)}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in Form der additionellen Verbindung mit Phenylcyanamid (S. 254) beim Erhitzen von wasserhaltigem Phenylcyanamid auf dem Wasserbad (A. W. HOFMANN, *B.* **3**, 267; **18**, 3223; vgl. ARNDT, *A.* **384** [1911], 350); aus der additionellen Verbindung gewinnt man Triphenylisomelamin durch Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit verd. Säure und Fällen mit Ammoniak (ARNDT). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 210° (ARNDT). Löst sich in Salzsäure (H., *B.* **18**, 3224). — Liefert beim Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure nicht rein erhaltenes 1.3.5-Triphenyl-2-oxo-4.6-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin, beim Kochen

mit Salzsäure 1.3.5-Triphenyl-2.6-dioxo-4-imino-hexahydro-1.3.5-triazin, bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° Triphenylisocyanursäure (H., *B.* **3**, 268; **18**, 3224, 3225). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150° Rhodanwasserstoff, Phenylsenföl, 1-Phenyl-4.6-bis-phenylimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin und 2.4.6-Tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (RATHKE, *B.* **23**, 1678). — $C_{21}H_{18}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (H., *B.* **18**, 3224). — Verbindung mit Phenylcyanamid $2C_{21}H_{18}N_6 + C_7H_6N_2$. *B.* s. S. 253. Entsteht auch aus den Komponenten in heißem Alkohol (ARNDT). Prismen (aus Alkohol). F: 185° (ARNDT; vgl. H., *B.* **18**, 3223). Läßt sich durch Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit verd. Säuren in die Komponenten zerlegen (ARNDT).

1.3.5-Triphenyl-2.4.6-tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Hexaphenylisomelamin, trimeres Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkt 196° $C_{39}H_{30}N_6$ = $C_6H_5 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}{N(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] **79**, 542). — *B.* Man sättigt eine Lösung von α- oder β-Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449, 450) in Benzol bei Gegenwart von Phenol mit Chlorwasserstoff und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab (BU., BL., P., *J. pr.* [2] **79**, 541). — Nadeln oder Säulen (aus Benzol + Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, warmem Eisessig und Essigester, löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure in Carbanilid und weiterhin in Anilin gespalten. Geht beim Erwärmen mit gleichen Teilen Alkohol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in N.N'.N''.N'''.N''''-Pentaphenyl-biguanid (Bd. XII, S. 466) über. — $C_{39}H_{30}N_6 + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol + Äther). Erweicht gegen 200° und schmilzt bei 207°. Spaltet bei der Einw. von Wasser oder Alkohol sowie beim Erhitzen im Toluolbad HCl ab. — $C_{39}H_{30}N_6 + HCl + AuCl_3 + 3C_2H_6O$. Bräunliche Nadeln. Beginnt gegen 125° unter Zersetzung zu erweichen; wird durch Wasser zerlegt. — Pikrat. Krystalle. F: 157°.

Trimeres Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkt 168—170°, β-Carbodiphenylimid $C_{39}H_{30}N_6$ s. Bd. XII, S. 450.

Isocyanursäure-tri-o-tolylester, Tri-o-tolyl-isocyanurat, Tri-o-tolyl-isocyanursäure $C_{24}H_{21}O_3N_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Polymerisation von o-Tolylisocyanat in Gegenwart von Triäthylphosphin oder besser in Gegenwart von Kaliumacetat bei 100° (FRENTZEL, *B.* **21**, 413). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. — Bleibt beim Erhitzen mit Alkohol unverändert.

Isocyanursäure-tri-p-tolylester, Tri-p-tolyl-isocyanurat, Tri-p-tolyl-isocyanursäure $C_{24}H_{21}O_3N_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylisocyanat in Gegenwart von Kaliumacetat auf 100° (FRENTZEL, *B.* **21**, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°.

1.3.5-Tri-p-tolyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Tri-p-tolyl-isomelamin $C_{24}H_{24}N_6$ = $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:NH)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:NH)}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolylcyanamid beim Erhitzen für sich auf dem Wasserbad oder besser mit der 8-fachen Menge Benzol (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 374). — Nadeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: 183°. Verliert das Krystallbenzol erst bei längerem Erhitzen auf 135—140°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Toluol. Leicht löslich in Salzsäure und 50%iger Essigsäure, schwer in verd. Alkalilaugen.

1.3.5-Tri-p-tolyl-2.4.6-tris-p-tolylimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Hexa-p-tolylisomelamin, trimeres Di-p-tolyl-carbodiimid $C_{45}H_{42}N_6$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **27**, 1283). — *B.* Bei der Polymerisation von Di-p-tolyl-carbodiimid (Bd. XII, S. 955) (SCHALL, PASCHKOWETZKY, *B.* **25**, 2891, 2893, 2895; vgl. dazu v. M., PL.). — Krystallpulver. F: 148—149° (SCH., PA.). Sehr schwer löslich mit gelber Farbe in warmem absolutem Alkohol und in siedendem Ligroin, unlöslich in wasserfreiem Äther (SCH., PA.); löslich in kaltem Benzol zu ca. 1,6% (v. M., PL.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in Di-p-tolyl-carbodiimid über (SCH., PA.).

1.3.5-Tri-p-tolyl-2.4.6-tris-acetimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Tri-p-tolyl-N².N⁴.N⁶-triacetyl-isomelamin $C_{30}H_{30}O_3N_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.3.5-Tri-

p-tolyl-isomelamin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ Tl. geschmolzenem Natriumacetat (HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 375). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 236° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Essigester und Äther.

Isocyanursäure-tribenzylester, Tribenzylisocyanurat, Tribenzylisocyanursäure $C_{24}H_{21}O_3N_3 = OC<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\\ N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Silbercyanat mit Benzylchlorid (LETTS, *B.* **5**, 91, 93), Benzylbromid (KÜHN, RIESENFELD, *B.* **24**, 3816) oder Benzyljodid (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1009). Aus Benzylisocyanat durch Polymerisation (L.; K., R.). In sehr geringer Menge aus Cyanurchlorid und Benzylalkohol (CANNIZZARO, *B.* **3**, 518). Aus Trisilbercyanurat und Benzyljodid (H., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (L.), 158—159° (K., R.), 165° (H., B.). Siedet oberhalb 320° (L.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (L.). — Gibt beim Schmelzen mit Alkali Kohlendioxyd und Benzylamin (L.). — $C_{24}H_{21}O_3N_3 + 3HCl$. Krystalle. F: 128° (Zers.) (H., B.). Läßt sich unter Ausschluß von Feuchtigkeit unverändert aufbewahren (H., B.).

1.3.5-Tribenzyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, 1.3.5-Tribenzyl-isomelamin $C_{24}H_{24}N_6 = HN:C<\begin{smallmatrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(:NH)\\ N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C(:NH)\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzylcyanamid auf dem Wasserbad (STRAKOSCH, *B.* **5**, 695). — Blätter (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{24}H_{24}N_6 + 2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Salzsäure.

Isocyanursäure-tris-chlormethylester, Tris-chlormethyl-isocyanurat, Tris-chlormethyl-isocyanursäure $C_6H_6O_3N_3Cl_3 = OC<\begin{smallmatrix}N(CH_2Cl)\cdot CO\\ N(CH_2Cl)\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Isocyanursäure-trimethylester mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220° bis 230° (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2800; **19**, 2088). — Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (H., *B.* **19**, 2088). Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol, schwer in Ligroin und Wasser (H., *B.* **19**, 2088). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° in Cyanursäure, Salzsäure und Formaldehyd (H., *B.* **19**, 2089). Wird beim Kochen mit konz. Salpetersäure nicht verändert (H., *B.* **19**, 2091). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° Cyanursäure, Hexamethylentetramin und Salmiak (H., *B.* **19**, 2090).

3.5-Diäthyl-2.4.6-trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-carbonsäure-(1)-äthylester, Diäthyl-carbäthoxy-isocyanursäure $C_{10}H_{15}O_5N_3 = OC<\begin{smallmatrix}N(C_2H_5)\cdot CO\\ N(C_2H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Chlorameisensäureäthylester mit Kaliumcyanat in Gegenwart von wasserhaltigem Äther; man verdunstet die abfiltrierte ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, preßt den ungelösten Rückstand ab und krystallisiert wiederholt aus Alkohol um (WURTZ, HENNINGER, *Bl.* [2] **44**, 27, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Triäthylisocyanursäure.

5-Äthyl-2.4.6-trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Äthyl-dicarbäthoxy-isocyanursäure $C_{11}H_{15}O_7N_3 = OC<\begin{smallmatrix}N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\\ N(C_2H_5)\text{——}CO\end{smallmatrix}>N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Kaliumcyanat mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von wasserhaltigem Äther (WURTZ, HENNINGER, *Bl.* [2] **44**, 127). — Krystalle. F: 123°. — Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Triäthylisocyanursäure.

2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-tricarbonsäure-(1.3.5)-triäthylester, Tricarbäthoxy-isocyanursäure $C_{12}H_{15}O_9N_3 = OC<\begin{smallmatrix}N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\\ N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 33 g Chlorameisensäureäthylester mit 25 g Kaliumcyanat 24 Stunden auf 60° und dann 4—5 Tage auf 100°, entfernt durch Destillation im Vakuum den überschüssigen Chlorameisensäureester und läßt das durch Äther extrahierte Reaktionsprodukt stehen; allmählich scheiden sich Krystalle aus, die man abpreßt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (WURTZ, HENNINGER, *Bl.* [2] **44**, 26; vgl. dagegen DIELS, JACOBY, *B.* **41**, 2393, 2395). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119° (W., H.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Wasser (W., H.). — Liefert bei der Destillation sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Kohlendioxyd und Triäthylisocyanursäure (W., H.).

2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-essigsäure-(1)(?), Carboxymethylisocyanursäure (?) $C_5H_5O_5N_3 = OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}>N\cdot CH_2\cdot CO_2H$(?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Melidoessigsäure (S. 256) mit konz. Salzsäure im Rohr

auf 180° (KRÜGER, *J. pr.* [2] **42**, 487). Beim Kochen von 4 g Cyanursäure mit 3 g Chloressigsäure und 5,1 g Natriumhydroxyd in Wasser (KR., *J. pr.* [2] **42**, 493). — Prismen und Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in warmem absolutem Alkohol. — Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz erhält man den entsprechenden Äthylester $C_7H_9O_5N_3$ (Nadeln; F: 208°). — $KC_5H_4O_5N_3 + H_2O$. Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_4O_5N_3)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Tafeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $Ag_3C_5H_2O_5N_3 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. — $BaC_5H_3O_5N_3 + 2H_2O$. Krystalle. Kaum löslich in Wasser.

4.6 - Dioxo - 2 - imino - hexahydro - 1.3.5 - triazin - essigsäure - (1) (?) (Ammelidoessigsäure) $C_5H_6O_4N_4 = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:NH)}{NH\text{——}CO}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2H(?)$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Melidoessigsäure (s. u.) mit überschüssigem konzentriertem Barytwasser (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 339; KRÜGER, *J. pr.* [2] **42**, 476). — Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (KR.). — Salze: KR. — $NH_4C_5H_5O_4N_4 + 2H_2O$. Krystalle. — $NaC_5H_5O_4N_4 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $KC_5H_5O_4N_4 + 2H_2O$. — Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_5H_5O_4N_4)_2 + 4H_2O$. Prismen. — $Cu(C_5H_5O_4N_4)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser. — $AgC_5H_5O_4N_4 + Ag_2C_5H_4O_4N_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $Sr(C_5H_5O_4N_4)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Löst sich in heißem Wasser und kalter konzentrierter Salzsäure. — $Ba(C_5H_5O_4N_4)_2 + 2BaC_5H_4O_4N_4 + 8H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser und in kalten verdünnten Mineralsäuren; löslich in konz. Salzsäure. — $PbC_5H_4O_4N_4$. Krystalle. Unlöslich in Wasser.

2.4.6 - Triimino - hexahydro - 1.3.5 - triazin - essigsäure - (1) (?) (Melidoessigsäure) $C_5H_8O_2N_6 = HN{:}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(:NH)}{NH\cdot C(:NH)}}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2H(?)$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FROMM, *A.* **442** [1925], 137. — *B.* Beim Kochen von Chloressigester mit Natriumcyanamid und Cyanamid in ätherhaltigem Alkohol und Lösen des Reaktionsprodukts in verd. Natronlauge; man reinigt die Säure über das salzsaure Salz (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **11**, 337; KRÜGER, *J. pr.* [2] **42**, 473). — Krystallisiert aus Wasser bei sehr langsamem Erkalten der Lösung in Nadeln, bei schnellerem Erkalten in Blättchen und Täfelchen (DR.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (DR.). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (DR.). Löslich in Alkalien, Barytwasser, verd. Mineralsäuren und Weinsäure-Lösung; unlöslich in Ammoniak und Essigsäure (DR.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° Ammoniumcarbonat (DR.). Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser erhält man Ammelidoessigsäure (s. o.) und Ammoniak (DR.; vgl. KR.). Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° erhält man 2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-essigsäure-(1)(?) (S. 255) (KR.). — $C_5H_8O_2N_6 + HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Fast unlöslich in konz. Salzsäure (DR.). — $C_5H_8O_2N_6 + HNO_3 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (DR.). — $2C_5H_8O_2N_6 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser) (DR.). — $C_5H_8O_2N_6 + AgNO_3 + H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem, kaum in kaltem Wasser (DR.).

1.3.5 - Trichlor - 2.4.6 - trioxo - hexahydro - 1.3.5 - triazin, Trichlorisocyanursäure $C_3O_3N_3Cl_3 = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NCl\cdot CO}{NCl\cdot CO}}{>}NCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte Lösung von Cyanursäure in 3 Mol 5%iger Kalilauge (CHATTAWAY, WADMORE, *Soc.* **81**, 200). — Prismen. Riecht ähnlich wie unterchlorige Säure. F: ca. 245°. Löst sich unter Zersetzung in heißem Wasser und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Oxydiert schweflige Säure zu Schwefelsäure. — Reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von freiem Schwefel, mit Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff, mit Halogenwasserstoffsäuren unter Entwicklung von Halogen; dabei entsteht Cyanursäure. Beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalilaugen erhält man Cyanursäure und unterchlorige Säure.

B. *Schwefelanaloga der Cyanursäure.*

4.6 - Dioxo - 2 - thion - hexahydro - 1.3.5 - triazin, Monothioisocyanursäure bezw. **4.6 - Dioxy - 2 - mercapto - 1.3.5 - triazin, Monothiocyanursäure** $C_3H_3O_2N_3S = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CS}{NH\cdot CO}}{>}NH$ bezw. $HO\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(SH)}{N\cdot C(OH)}}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Monothiocyanursäure-O.O-dimethylester (S. 270) mit verd. Salzsäure (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3196). — Prismen mit $^3/_4 H_2O$ (aus Wasser). Bräunt sich bei 290° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 316° (korr.). Leicht löslich in warmem Methanol, ziemlich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Petroläther. Sehr leicht löslich in Alkalilaugen.

4.6-Diimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin, Monothioisocyanursäure-diimid bezw. **4.6-Diamino-2-mercapto-1.3.5-triazin** $C_3H_5N_5S = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH - CS}{NH \cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C(SH)}{N \cdot C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Thioammelin.** *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 6—7 g „Persulfocyan" (Bd. III, S. 144) mit 40 cm^3 konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (Ponomarew, Ж. **8**, 217; vgl. Klason, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **10**, No. 6, S. 13; *J. pr.* [2] **33**, 297). Aus Dicyandiamid beim Eindampfen mit 2 Mol Ammoniumrhodanid und 2 Mol verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Rathke, *B.* **18**, 3106; **20**, 1059) oder beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol im Rohr auf 150° (R., *B.* **20**, 1064). Aus der Verbindung $(C_3H_4ON_4S_2)_x$ (?) (Bd. III, S. 171) durch Erhitzen mit Ammoniak oder Schwefelammonium im Rohr auf höchstens 100° (Goldberg, *J. pr.* [2] **64**, 457, 460). Beim Behandeln von 6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin (S. 225) mit konz. Kaliumhydrosulfid-Lösung (Kl.). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung + Essigsäure oder aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 145 Tln. (Pon.), 310 Tln. (Kl.) siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren (Pon.; Kl.), löslich in Ammoniak (Kl.; vgl. R., *B.* **20**, 1060). Unlöslich in Essigsäure (Pon.; Kl.). — Zerfällt beim Glühen im Reagensglas in Ammoniak, Ammoniumrhodanid und ein in Wasser unlösliches, in warmen Alkalien unter Ammoniak-Entwicklung lösliches, braunes Pulver (Melon?) (Pon.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Ammelin (Kl.). Bei der Einw. von Brom in verd. Bromwasserstoffsäure oder von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure erhält man Bis-[4.6-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-disulfid (S. 272) (R., *B.* **23**, 1676). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak, Kaliumcyanat und Kaliumrhodanid (Pon.). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° (R., *B.* **20**, 1062) oder auf 150—160° (Pon.) erhält man Cyanursäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniumchlorid. Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder bei längerem Kochen mit Natronlauge Ammelin (Pon.). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 200° erhält man Melamin und Ammoniumsulfid (Pon.). Gibt beim Erhitzen mit Äthylbromid in Gegenwart von Alkohol auf 110° bromwasserstoffsaures Ammelin und Äthylmercaptan (R., *B.* **20**, 1062); beim Erhitzen mit Äthylenbromid und etwas Alkohol auf 110—120° erhält man bromwasserstoffsaures Äthylenthioammelin (?) (s. u.) (R., *B.* **20**, 1063). — $C_3H_5N_5S + HCl$. Prismen (Kl.). Leicht löslich (R., *B.* **20**, 1061). — $2C_3H_5N_5S + H_2SO_4 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (R., *B.* **20**, 1061). — $AgC_3H_4N_5S$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Pon.). — $Ag_2C_3H_3N_5S$. Pulver (Pon.). — Oxalat $2C_3H_5N_5S + C_2H_2O_4$ (über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet). Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (R., *B.* **20**, 1061).

Verbindung $C_5H_7N_5S$, vielleicht nebenstehender Formel („Äthylenthioammelin"). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Thioammelin mit Äthylenbromid und Alkohol auf 110—120° (Rathke, *B.* **20**, 1063, 1559). — Beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung des Hydrochlorids erhält man eine Verbindung $C_5H_7O_3N_5S$ (s. u.) und in geringer Menge eine Säure $C_{10}H_{15}O_8N_9S_2$ (s. u.) (R., *B.* **21**, 875). Beim Erwärmen des Hydrobromids mit verd. Salpetersäure entsteht die Säure $C_{10}H_{15}O_8N_9S_2$ als einziges Reaktionsprodukt (R., *B.* **21**, 875). — Hydrobromid $C_5H_7N_5S + HBr$. Säulen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (R., *B.* **20**, 1063). Liefert mit Bromwasser ein schwer lösliches, orangefarbenes Perbromid (R., *B.* **20**, 1064).

$HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C(:NH)}{N - C}>N$ (?) mit $H_2C - CH_2 - S$ (Ring: N–CH_2–CH_2–S–C)

Verbindung $C_5H_7O_3N_5S$, vielleicht nebenstehender Formel („Anhydro-tauroammelin"). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schuppen. Fast unlöslich in Wasser; reagiert sauer; löst sich in Alkalien und in Ammoniak und wird aus den alkal. Lösungen durch Säuren gefällt (Rathke, *B.* **21**, 875).

$O_2S<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C}{CH_2 \cdot CH_2}>$ $C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C(:NH)}{N - CO}>NH$ (?)

Säure $C_{10}H_{15}O_8N_9S_2$ („Taurodiammelin"). *B.* Beim Erwärmen von Äthylenthioammelin-hydrobromid (s. o.) mit verd. Salpetersäure (Rathke, *B.* **21**, 875). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 270° und schmilzt noch nicht bei 290°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Löst sich in Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren gefällt. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser eine Säure $C_5H_8O_5N_4S$ (s. u.) und Ammoniak.

Säure $C_5H_8O_5N_4S$, vielleicht 1-[β-Sulfo-äthyl]-2.6-dioxo-4-imino-hexahydro-1.3.5-triazin $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot CO}{NH \cdot CO}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ bezw. desmotrope Formen, Tauroammelid. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 265—270° (Zers.); ziemlich schwer löslich; gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung amethystfarbene Nadeln (Rathke, *B.* **21**, 877).

1-Phenyl-4.6-bis-phenylimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin $C_{21}H_{17}N_5S = C_6H_5 \cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{———————}CS}{NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5)}>N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Phenyl-N'-[diphenyl-guanyl]-thioharnstoff (Bd. XII, S. 405) beim Erhitzen auf 150° (RATHKE, *B.* **20**, 1065) oder bei längerem Kochen mit Quecksilberrhodanid in Alkohol (R., *B.* **20**, 1067; R., OPPENHEIM, *B.* **23**, 1673). Beim Erhitzen von 2 Mol krystallisiertem Phenylcyanamid mit 1 Mol Phenylsenföl (R., *B.* **20**, 1067). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Triphenylbiguanid bei 100° (R., *B.* **21**, 867; R., O.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.4.6-tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (R., *B.* **20**, 1067) oder 1.3.5-Triphenyl-2.4.6-triimino-hexahydro-1.3.5-triazin (R., *B.* **23**, 1678) mit Schwefelkohlenstoff auf 150°. — Blättchen (aus Chloroform). F: 238° (R., *B.* **20**, 1067). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol; löst sich in Alkalilaugen und wird aus diesen durch Kohlensäure oder Essigsäure gefällt (R., *B.* **20**, 1067). Löslich in alkoh. Ammoniak (R., *B.* **20**, 1068). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° 2.4.6-Tris-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (R., *B.* **21**, 872). Beim Erhitzen mit Äthylbromid und Alkohol auf 100° erhält man das Hydrobromid des 1-Phenyl-6-äthylmercapto-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazins (S. 272) (R., *B.* **20**, 1069). — $C_{21}H_{17}N_5S + HCl$. Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (R., *B.* **20**, 1068). — $AgC_{21}H_{16}N_5S$. Gelber, amorpher Niederschlag. Löslich in Chloroform mit tiefgelber Farbe (R., *B.* **20**, 1068).

S-Alkyl-derivate des Thioammelins $HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot C(S \cdot R)}{NH \cdot C(:NH)}>N$ (R = Alkyl) s. S. 271.

6-Oxo-2.4-dithion-hexahydro-1.3.5-triazin, Dithioisocyanursäure bezw. **6-Oxy-2.4-dimercapto-1.3.5-triazin, Dithiocyanursäure** $C_3H_3ON_3S_2 = SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot CS}{NH \cdot CO}>NH$ bezw. $HS \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(SH)}{N \cdot C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Kaliumrhodanid mit der berechneten Menge konz. Salzsäure, filtriert vom Kaliumchlorid ab, dampft das Filtrat bei 30—40° ein und behandelt die erhaltene braungelbe dickflüssige Masse mit konz. Ammoniak (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **9**, No. 17, S. 14; *J. pr.* [2] **33**, 121). — Schuppen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Ist bei 100° oder nach dem Trocknen im Vakuum wasserfrei. Sublimiert beim Erhitzen. Zersetzt sich bei 360° unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und einer melamähnlichen Substanz. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Leicht in Alkalilaugen, löslich in Ammoniak. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat oder mit warmer Salpetersäure Cyanursäure. Gibt bei der Oxydation mit 1 Mol Jod in wäßr. Lösung eine sehr unbeständige, als Oxycyanurbisulfid bezeichnete krystallinische Verbindung $C_6H_2O_2N_6S_4$, die beim Kochen mit Wasser in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Cyanursäure zerfällt. Beim Erhitzen von Dithiocyanursäure mit konz. Salzsäure auf ca. 130° erhält man Cyanursäure und Schwefelwasserstoff. — $KC_3H_2ON_3S_2$. Prismen. Zersetzt sich nicht unterhalb 200°. — $BaC_3HON_3S_2 + 2H_2O$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $PbC_3HON_3S_2$. Amorpher Niederschlag.

6-Imino-2.4-dithion-hexahydro-1.3.5-triazin, Dithioisocyanursäureimid bezw. **6-Amino-2.4-dimercapto-1.3.5-triazin** $C_3H_4N_4S_2 = SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{————}CS}{NH \cdot C(:NH)}>NH$ bezw. $HS \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C(SH)}{N \cdot C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Dithiomelanurensäure**. *B.* Aus Persulfocyan (Bd. III, S. 144) beim Kochen mit konz. Kaliumhydrosulfid-Lösung (JAMIESON, *A.* **59**, 341; vgl. PONOMAREW, Ж. **8**, 214, 222), in geringer Menge beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° oder besser beim Erwärmen mit konz. Ammoniumhydrosulfid-Lösung (P.). Durch Erhitzen der Verbindung $(C_3H_4ON_4S_2)_x$ (?) (Bd. III, S. 171) mit Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 100° (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **64**, 458). Beim Behandeln von 4.6-Dichlor-2-amino-1.3.5-triazin mit Alkalisulfiden (DIELS, *B.* **32**, 696). — Nadeln (aus Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser (J.; P.), Alkohol und Äther (J.). 1 Tl. löst sich in 367 Tln. siedendem Wasser (P.). Löst sich in Ammoniak (J.; P.) und Natronlauge (P.). — Zersetzt sich bei 140—150° unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Melon (J.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Melanurensäure (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 297). Liefert bei längerem Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr Melamin (P.). Geht beim Erhitzen mit Mineralsäuren in Cyanursäure über (J.; vgl. P.). — $NaC_3H_3N_4S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln (J.). — $KC_3H_3N_4S_2$. Prismen mit $1^1/_2 H_2O$ (J.), $2 H_2O$ (P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). — $AgC_3H_3N_4S_2$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (J.). — $Mg(C_3H_3N_4S_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J.). — $Ca(C_3H_3N_4S_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle (J.). — $Sr(C_3H_3N_4S_2)_2 + 4H_2O$. Tafeln (J.). — $Ba(C_3H_3N_4S_2)_2$. Nadeln mit $5H_2O$ (J.), $6H_2O$ (P.). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser (P.).

S.S-Dialkyl-derivate der Dithiomelanurensäure $R\cdot S\cdot C\!<\!{N\!-\!\!-C(S\cdot R)\atop NH\cdot C(:NH)}\!>\!N$ (R = Alkyl) s. S. 269, 270.

2.4.6-Trithion-hexahydro-1.3.5-triazin, Trithioisocyanursäure bezw. **2.4.6-Trimercapto-1.3.5-triazin, Trithiocyanursäure** $C_3H_3N_3S_3 = SC\!<\!{NH\cdot CS\atop NH\cdot CS}\!>\!NH$ bezw. $HS\cdot C\!<\!{N:C(SH)\atop N\cdot C(SH)}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanurchlorid bei gelindem Erwärmen mit Natriumsulfid (A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 2201) oder mit konz. Kaliumhydrosulfid-Lösung (KLASON, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **9**, No. 17, S. 4; *J. pr.* [2] **33**, 116). Beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester (S. 128) mit überschüssigem Natriumsulfid im Rohr auf 250° (H., *B.* **18**, 2198). — Gelbliche Prismen (aus verd. Lösungen); scheidet sich aus konz. Lösungen fast farblos und amorph ab (KL.). Verflüchtigt sich bei beginnender Rotglut, ohne zu schmelzen oder zu verkohlen (KL.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (H.). Löslich in Ammoniak und Kalilauge sowie, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, in kalter Soda-Lösung (H.). — Zersetzt sich bei 360° zu Rhodanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Melem (Bd. III, S. 169) (KL.). Gibt beim Behandeln mit warmer Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Cyanursäure (KL.). Bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol Jod auf Trithiocyanursäure in Ammoniumcarbonat-Lösung erhält man eine als Cyanurbisulfid bezeichnete, amorphe Verbindung $C_6N_6S_6$, die beim Erhitzen mit Salzsäure in Cyanursäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfällt (KL.). Trithiocyanursäure wird von Wasser und von verd. Salzsäure bei 100° unter Druck nur wenig angegriffen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° (KL.) oder 200° (H.) entstehen Cyanursäure und Schwefelwasserstoff. Das tertiäre Kaliumsalz liefert mit 3 Mol chloressigsaurem Kalium 2.4.6-Tris-[carboxymethyl-mercapto]-1.3.5-triazin (S. 128) (KL.). Bei der Einw. von Diazomethan auf Trithiocyanursäure in Äther erhält man einen Trimethylester $C_6H_9N_3S_3$ (gelbliche Krystalle; F: 133—135°), der beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Methylamin und Methylmercaptan liefert (PALAZZO, SCELSI, *G.* **38** I, 672). — Freie Trithiocyanursäure gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (H.; KL.); bei Zusatz von Eisenchlorid zu einer verd. Lösung des tertiären Kaliumsalzes erhält man eine gelbe Färbung (KL.). — $NaC_3H_2N_3S_3$ (bei 140°). Sehr hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser mit schwach alkal. Reaktion; etwas schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung schmeckt bitter (H.). — $3KC_3H_2N_3S_3 + C_3H_3N_3S_3 + 6H_2O$. Gelbliche Prismen (KL.). — $K_3C_3N_3S_3 + 3H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 350° und geht dabei in Kaliumrhodanid über (KL.). — $CaC_3HN_3S_3 + 5H_2O$. Gelbliche Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (KL.). — $SrC_3HN_3S_3 + 5H_2O$. Gelbliche Krystalle. Löslich in Wasser (KL.). — $Ba(C_3H_2N_3S_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Barytwasser unter Einleiten von Kohlendioxyd (H.). Prismen. Verliert oberhalb 200° nicht das Krystallwasser. Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_3HN_3S_3 + 3H_2O$. *B.* Bei Zusatz von Bariumchlorid zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure (KL.). Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ti(C_3H_2N_3S_3)_4$. *B.* Durch Einw. von Bleirhodanid auf eine ätherisch-salzsaure Lösung von Titantetrachlorid (ROSENHEIM, COHN, *Z. anorg. Ch.* **28**, 167). Schwarze Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Äther, Alkohol oder Wasser unter Abscheidung von Titansäure und Trithiocyanursäure.

2. **ω.ω'-Acetonylen-biuret** $C_5H_7O_3N_3 = OC\!<\!{CH_2\cdot NH\cdot CO\atop CH_2\cdot NH\cdot CO}\!>\!NH$. Eine Verbindung, der von RÜGHEIMER, MISCHEL, *B.* **25**, 1567 diese Formel zugeschrieben wurde, ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FRANCHIMONT, DUBSKY, *Akad. Amsterdam Versl.* **19**, 645; *C.* **1911** I, 207; *R.* **30**, 186 im Ergw. Bd. XXIII/XXV, S. 676 als 4-Ureidomethyl-imidazolon-(2) abgehandelt.

3. **Verbindung** $C_6H_9O_3N_3 = {OC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\atop H_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO}\!>\!NH$ (?). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Wasser bestimmt (BERGELL, FEIGL, *H.* **54**, 265, 280). — *B.* Bei der Einw. von 25%igem Ammoniak auf Chloracetyl-diglycinamid (Bd. IV, S. 355) bei Zimmertemperatur (B., F.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 228°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther, Aceton und Petroläther.

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N_3$.

1. **4.5.7 (bezw. 4.6.7)-Trioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol** $C_6H_3O_3N_3$, Formel I bezw. desmotrope Form.

1-Phenyl-6.6-dichlor-4.5.7-trioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_{12}H_5O_3N_3Cl_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 273) in Eisessig (ZINCKE, *A.* **313**, 286). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Eisessig + verd. Salzsäure). F: 150—151° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit wäßrig-alkoholischer Chlorkalk-Lösung 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (S. 298) (Z., *A.* **313**, 292). Gibt in gekühlter 10%iger Soda-Lösung [1-Phenyl-5-dichloracetyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure (S. 315) (Z., *A.* **313**, 296). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung erhält man das Azin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4187).

2. **2.4.6-Triacetyl-1.3.5-triazin** $C_9H_9O_3N_3$, Formel III.

2-Acetyl-4.6-bis-thioacetyl-1.3.5-triazin (?) $C_9H_9ON_3S_2$, Formel IV. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-1.3.5-triazin mit einem äquimolekularen Gemisch aus Kaliumhydrosulfid und Kaliumhydroxyd in Alkohol auf dem Wasserbad (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **57**, 363). — Ockerfarbene Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen. Unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in warmer alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung und in warmer alkoholischer Kalilauge.

2.4.6-Tris-thioacetyl-1.3.5-triazin $C_9H_9N_3S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-1.3.5-triazin mit der berechneten Menge alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf dem Wasserbad (TROEGER, HORNUNG, *J. pr.* [2] **57**, 359). — Amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Verkohlung, ohne zu schmelzen. Ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Löst sich in warmer alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung und in warmer alkoholischer Kalilauge unter Zersetzung. Zersetzt sich weitgehend beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° oder bei längerem Erhitzen mit ca. 50%iger Schwefelsäure.

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N_3$.

Trioxo-Verbindung $C_{10}H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Als Derivate hiervon wurden die Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2N_4$ und $C_{23}H_{18}O_2N_4$ angesehen, die Bd. XXIV, S. 127 bezw. 128 eingeordnet sind.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_3N_3$.

β.δ-Diphenyl-α.γ.ε-tris-[pyridin-α-carboyl]-pentan, Dibenzal-tris-[methyl-α-pyridyl-keton] $C_{35}H_{29}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1,2 Tln. Benzaldehyd auf 2 Tle. 2-Acetyl-pyridin in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (2 Vol. 10%iger Natronlauge + 20 Vol. Alkohol) (C. ENGLER, A. ENGLER, *B.* **35**, 4062). Aus ω.ω'-Benzal-bis-[methyl-α-pyridyl-keton] (Bd. XXIV, S. 437) und Styryl-α-pyridyl-keton in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (ca. 1 Vol. 40%iger Natronlauge + 6 Vol. Alkohol) (C. E., A. E.). — Krystalle (aus Äther). F: 215°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N_3$.

ω.ω'-Oxalyl-biuret $C_4H_3O_4N_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot NH\cdot CO \\ | \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ >NH.

ω.ω'-Diphenyl-ω.ω'-oxalyl-dithiobiuret $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$ = $\begin{matrix} OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \\ | \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$ >NH. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 390.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N_3$.

4.5.6.7-Tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_6HO_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 6-Chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 272) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, *A.* **311**, 310). Aus 5.6-Dioxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 275) bei der Einw. von verd. Salpetersäure oder Chlor (Z.). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Eisessig + verd. Salpetersäure), Blättchen (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich wasserfrei oberhalb 160° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, sehr schwer in Eisessig, Benzol und Äther. Leicht löslich in konz. Salzsäure und Salpetersäure. — Löst sich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit tiefblauer Farbe unter Bildung von 5.6-Dioxy-benztriazolchinon-(4.7); diese Lösungen entfärben sich bei längerem Aufbewahren an der Luft. Wird von siedendem Wasser oder siedender verdünnter Salzsäure sowie von Chlor nicht angegriffen. Liefert bei der Einw. von o-Phenylendiamin in Alkohol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4187).

1-Phenyl-4.5.6.7-tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_{12}H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufkochen einer Lösung von 1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 273) in Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, *A.* **313**, 282). — Nadeln mit $2H_2O$ [aus Salpetersäure (D: 1,4)]. F: 175° (Zers.). Wird am Licht gelb. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Eisessig, Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Äther, Ligroin und Benzol. Leicht löslich in verd. Salpetersäure. — Liefert bei kurzem Behandeln mit kalter 10%iger Soda-Lösung das Natriumsalz des 1-Phenyl-5.6-dioxy-benztriazolchinons-(4.7) (S. 275). Reagiert mit o-Phenylendiamin analog der vorangehenden Verbindung.

2-Phenyl-4.5.6.7-tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol $C_{12}H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, *A.* **370**, 311). — Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 165—170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Soda-Lösung mit blauer Farbe. — Färbt sich am Licht rotbraun.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_4N_3$.

1'.4'.1''.4''-Tetraoxo-9.10.1'.4'.1''.4''-hexahydro-[(dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':6.7)-(pyridino-3'''.2''':3.4)-phenazin][1]**, 3.4; 6.7-Diphthalyl-9.10-dihydro-[pyridino-2'.3':1.2-phenazin]**[1] $C_{31}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Alizarinblau (Bd. XXI, S. 632) mit 2.3-Diamino-anthrachinon und Borsäure in Phenol (BAYER & Co., D. R. P. 178130; *C.* **1907** I, 775; *Frdl.* **8**, 346). — Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösung in Chinolin ist grün. — Gibt mit Reduktionsmitteln eine Küpe, aus der Baumwolle in grünen Tönen angefärbt wird.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

E. Hexaoxo-Verbindungen.

Hexaoxo-hexahydro-[tripyrrolo-3'.4':1.2;3''.4'':3.4;3'''.4''':5.6-benzol][1]**), Mellitsäuretriimid, Paramid** $C_{12}H_3O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAEYER, *A. Spl.* 7, 13. — *B.* Beim Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes der Mellitsäure auf 150—160° (WÖHLER, *A.* 37, 268; vgl. SCHWARZ, *A.* 66, 52). Beim Erhitzen von Mellitsäure mit 3 Mol Acetonitril und einigen Tropfen Acetanhydrid im Rohr auf 180—235° (MATHEWS, *Am. Soc.* 20, 663). — Farbloses Pulver, das an der Luft allmählich gelblich wird (W.). Verändert sich nicht bei 200°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Verkohlung (W.). Unlöslich in Wasser und Alkohol; löst sich in heißer Schwefelsäure; unlöslich in Salpetersäure und in Königswasser (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° saures mellitsaures Ammonium (W.). Bei kurzem Behandeln mit Ammoniak und Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure erhält man Paramidsäure (Bd. XXV, S. 275) (SCHW.; vgl. B.; MUMM, *A.* 411 [1916], 260).

HN—CO, OC, CO, NH, OC, CO, NH—CO

Triphenylparamid $C_{30}H_{15}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Mellitsäure mit 6 Mol Anilin im Rohr auf 160° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 32, 238). Beim Erhitzen von mellitsaurem Ammonium mit überschüssigem Anilin auf 170° (H.). — Amorph. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

C_6H_5·N—CO, OC, CO, N·C_6H_5, OC, CO, C_6H_5·N—CO

F. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

1. **5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-oxo-1.2.4-triazolin, 5(bezw. 3)-Oxy-1.2.4-triazolon-(3 bezw. 5) (Urazol)** $C_2H_3O_2N_3$ = HO·C═N / HN·NH·CO bezw. HO·C—NH / N·NH·CO ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin, S. 192.

1-Phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-5-oxy-3-methoxy-1.2.4-triazol $C_9H_9O_2N_3$ = CH_3·O·C—NH / N·N(C_6H_5)·CO bezw. CH_3·O·C—N / N·N(C_6H_5)·C·OH bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Diazomethan in Äther auf überschüssiges 1-Phenyl-urazol (ACREE, *B.* 36, 3150; *Am.* 38, 65). — Blättchen. F: 197°. — Bei Einw. von heißer alkoholischer Salzsäure entsteht 1-Phenyl-urazol. Beim Behandeln mit überschüssigem Diazomethan in Äther erhält man 4-Methyl-1-phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5).

1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) bezw. 1-Phenyl-5-oxy-3-äthoxy-1.2.4-triazol $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = C_2H_5·O·C—NH / N·N(C_6H_5)·CO bezw. C_2H_5·O·C—N / N·N(C_6H_5)·C·OH bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus N-Carbäthoxy-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Bd. III, S. 139) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° (WHEELER, SANDERS, *Am. Soc.* 22, 377). Neben 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol bei Einw. von Äthyljodid auf das Monosilbersalz des 1-Phenyl-urazols in Äther oder Benzol oder ohne Lösungsmittel (ACREE, *B.* 35, 559; 36, 3146; *Am.* 27, 131; 31, 185; 32, 610; A., SHADINGER, *Am.* 39, 134, 136). Aus 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol beim Erhitzen mit 1 Mol alkoh. Salzsäure im Rohr auf 85° (A., *Am.* 38, 78; A., SH.). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). F: 150° bis 151° (WH., SA.), 152° (A.). Löslich in Alkalilaugen (WH., SA.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: A., SH., *Am.* 39, 138; in alkoh. Salzsäure: A., SH., *Am.* 39, 144. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,3\times10^{-8}$ (A., SH., *Am.* 39, 138). — Liefert beim

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-Phenyl-urazol (WH., SA.; A., *B.* **35**, 559; **36**, 3147). Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther, beim Kochen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge sowie bei Einw. von Dimethylsulfat in wäßr. Alkalilauge erhält man 4-Methyl-1-phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) (A., *Am.* **38**, 73, 74; *B.* **36**, 3147). Das Silbersalz liefert beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-1.2.4-triazol (A., *Am.* **38**, 73, 77; *B.* **36**, 3147). — $NaC_{10}H_{10}O_2N_3$. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: A., SH., *Am.* **39**, 134. — $KC_{10}H_{10}O_2N_3+2H_2O$. Wird bei 135° wasserfrei (A., *Am.* **38**, 72). — $AgC_{10}H_{10}O_2N_3+H_2O$. Hellgelbes Pulver. Wird beim Erhitzen auf 120° wasserfrei (A., *Am.* **38**, 72).

4-Methyl-1-phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C$—$N\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Diazomethan in Äther auf 1-Phenyl-urazol sowie auf 1-Phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolon-(5) (ACREE, *B.* **36**, 3149; *Am.* **38**, 65). Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methoxy-1.2.4-triazolons-(5) beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (A.). — Nadeln. F: 95°. — Liefert beim Eindampfen mit alkoh. Salzsäure 4-Methyl-1-phenyl-urazol.

4-Methyl-1-phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C$—$N\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) beim Behandeln mit Diazomethan in Äther, beim Kochen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge oder beim Behandeln mit Dimethylsulfat in wäßr. Alkalilauge (ACREE, *Am.* **38**, 73, 75; *B.* **36**, 3147). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. — Liefert beim Eindampfen mit alkoh. Salzsäure 4-Methyl-1-phenyl-urazol.

4-Methyl-1-phenyl-3-acetoxy-1.2.4-triazolon-(5) $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C$—$N\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. Siehe bei 2-Phenyl-1-acetyl-urazol, S. 204.

1.4-Diphenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolon-(5) $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C$—$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Aus Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-thiocarbonsäure-O-äthylester (Bd. XV, S. 314) beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 442; WH., STATHROPOULOS, *Am.* **34**, 117). Aus dem Silbersalz des 1.4-Diphenyl-urazols bei Einw. von Äthyljodid in Äther (WH., ST., *Am.* **34**, 123). — Prismen (aus Alkohol). F: 86°. — Liefert bei kurzem Kochen mit Bromwasserstoffsäure 1.4-Diphenyl-urazol (WH., ST.).

1-Phenyl-5-mercapto-1.2.4-triazolon-(3) $C_8H_7ON_3S$ = $HS\cdot C$=N / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin, S. 211.

1-Phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_8H_7ON_3S$ = $HS\cdot C$—NH / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Form, ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin, S. 211.

1-Phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_9H_9ON_3S$ = $CH_3\cdot S\cdot C$—NH / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin beim Behandeln mit Diazomethan in Äther oder mit methylalkoholischer Salzsäure (ACREE, *B.* **36**, 3152), beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther (A., *B.* **36**, 3152) oder beim Kochen des Kaliumsalzes mit Methyljodid und Alkohol (A., *B.* **37**, 623). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 178°. Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und heißem Wasser (A., *B.* **36**, 3152). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: ACREE, SHADINGER, *Am.* **39**, 141. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 2×10^{-7} (A., SH.). — Beim Behandeln mit Diazomethan in Äther sowie beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Alkohol erhält man 4-Methyl-1-phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (A., *B.* **36**, 3153). Über Alkylierung vgl. a. A., JOHNSON, BRUNEL, SH., NIRDLINGER, *B.* **41**, 3235. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: A., SH.

1-Phenyl-3-äthylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3S$ = $C_2H_5\cdot S\cdot C$—NH / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidins beim Behandeln mit Äthyljodid in Äther (ACREE, *B.* **36**,

3153). — F: 138° (A.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: A., SHADINGER, *Am.* **39**, 142. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}5\times10^{-7}$ (A., SH.).

Bis-[1-phenyl-5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid $C_{16}H_{12}O_2N_6S_2$ = $\left[\begin{array}{l} -S\cdot C\text{———}NH \\ \;\;N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}\right]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin oder seinem Natriumsalz beim Behandeln mit Jod (ACREE, *B.* **36**, 3152). — F: 253°. Löslich in Alkalilaugen.

1-Phenyl-5-mercapto-3-imino-1.2.4-triazolin $C_8H_8N_4S$ = $\begin{array}{l} \;\;\;HS\cdot C\text{===}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}NH \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-imino-5-thion-1.2.4-triazolidin, S. 211.

4-Phenyl-3-methylmercapto-5-phenylimino-1.2.4-triazolin bezw. **4-Phenyl-3-methylmercapto-5-anilino-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{14}N_4S$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot S\cdot C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot S\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidins beim Erwärmen mit Methyljodid in verd. Alkohol (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1713). — Nadeln. F: 226—227°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Purpurrot übergeht.

4-Phenyl-3-äthylmercapto-5-phenylimino-1.2.4-triazolin bezw. **4-Phenyl-3-äthylmercapto-5-anilino-1.2.4-triazol** $C_{16}H_{16}N_4S$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot S\cdot C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot S\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. Nadeln. F: 214—215° (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1713). Leicht löslich in verd. Salzsäure.

1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin bezw. **1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-amino-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{14}N_4S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\text{===}N \\ \;\;\;\;\;C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C{:}NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\text{==}N \\ \;\;\;\;\;C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-imino-5-thion-1.2.4-triazolidin beim Kochen mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 191). — Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 116,5°. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — Ist gegen Oxydationsmittel, siedende konzentrierte Salzsäure und schmelzende Ätzalkalien beständig.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_2N_4S = C_{15}H_{12}N_4S(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin beim Kochen mit Acetanhydrid (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 192). — Pulver. F: 122°.

1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-imino-1.2.4-triazolin bezw. **1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-amino-1.2.4-triazol** $C_{15}H_{14}N_4S$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\text{———}NH \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}NH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\text{————}N \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH_2 \end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus der Verbindung $\begin{array}{l} \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;S\text{——}S \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C\cdot NH\cdot C{:}NH \end{array}$ (Syst. No. 4445) beim Erwärmen mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 197). Aus Dithiokohlensäure-dibenzylester-cyanimid (Bd. VI, S. 462) beim Behandeln mit Phenylhydrazin (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 205). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137° (FR., SCH.; FR., v. G.). Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen (FR., SCH.).

Monoacetylderivat $C_{17}H_{16}ON_4S = C_{15}H_{13}N_4S(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-imino-1.2.4-triazolin beim Kochen mit Acetanhydrid (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 197; FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 208). — Krystallpulver (aus Toluol). F: 81°.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_2N_4S = C_{15}H_{12}N_4S(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-benzylmercapto-5-imino-1.2.4-triazolin beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FROMM, v. GÖNCZ, *A.* **355**, 208). — Nadeln (aus Toluol). F: 228—229°.

Bis-[4-phenyl-5-phenylimino-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid bezw. **Bis-[4-phenyl-5-anilino-1.2.4-triazolyl-(3)]-disulfid** $C_{28}H_{22}N_8S_2$ = $\left[\begin{array}{l} -S\cdot C\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ \;\;\;\;\;N\cdot NH\cdot C{:}N\cdot C_6H_5 \end{array}\right]_2$ bezw.

$\left[\begin{array}{l}-S\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}\right]_2$. *B.* Aus 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol oder beim Behandeln des Kaliumsalzes mit alkoh. Jod-Lösung (BUSCH, ULMER, *B.* **35**, 1713). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°.

4-Methyl-1-phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_{10}H_{11}ON_3S$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot S\cdot C\text{————}N\cdot CH_3 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) beim Behandeln mit Diazomethan in Äther oder beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Alkohol (ACREE, *B.* **36**, 3153, 3154). Aus dem Natriumsalz des 4-Methyl-1-phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolons-(5) (S. 212) beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol (A.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95°. — Beständig gegen siedende alkoholische Salzsäure.

1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_{15}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot S\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Benzol im Rohr auf 150° (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 309). Aus 1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5) durch Methylieren (B., W., *B.* **34**, 310). Aus S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 298) beim Behandeln mit Phosgen in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 341). — Prismen (aus Alkohol). F: 103° (B., W.). Sehr leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser (B., W.).

1.4-Diphenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) $C_{21}H_{17}ON_3S$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ \qquad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-thiocarbonsäure-O-äthylester (Bd. XV, S. 314) beim Erwärmen mit Benzylchlorid in wäßr. Alkalilauge (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 442; vgl. WH., STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 118). Aus 1.4-Diphenyl-S-benzyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 299) beim Behandeln mit Phosgen in Toluol und überschüssiger Alkalilauge (WH., ST., *Am.* **34**, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—112° (WH., D.; WH., ST.). Unlöslich in siedendem Wasser und in siedender Salzsäure (WH., D.).

1.4-Diphenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{16}H_{15}ON_3S$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$. *B.* Aus ω-Phenyl-monothiocarbazinsäure-O-äthylester (Bd. XV, S. 293) beim Erwärmen mit Phenylsenföl oder beim Behandeln mit Phenylisocyaniddichlorid in Benzol (WHEELER, STATIROPOULOS, *Am.* **34**, 125). — Prismen (aus Alkohol), Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (FORD, *Am.* **34**, 126; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 634). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 1.4-Diphenyl-3-oxo-5-thion-1.2.4-triazolidin.

1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{15}H_{13}N_3S_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot S\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin beim Behandeln mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 308). Aus S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 298) beim Behandeln mit Thiophosgen in Äther (B., HOLZMANN, *B.* **34**, 342). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° bezw. 124—125°; die niedrigerschmelzende Form geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die höherschmelzende Form über (B., W.). Beide Formen sind sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol und schwer löslich in Petroläther (B., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Benzol im Rohr auf 150° 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (B., W.).

1.4-Diphenyl-3-[4-amino-phenylmercapto]-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{20}H_{16}N_4S_2$ = $\begin{array}{l}H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ \qquad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$. *B.* Aus Bis-[1.4-diphenyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid beim Kochen mit Anilin in Alkohol (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 311). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 175°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in heißem Alkohol, löslich in heißem Benzol, leicht löslich in Chloroform. — $C_{20}H_{16}N_4S_2$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird durch Wasser zersetzt.

1.4-Diphenyl-3-[4-äthylamino-phenylmercapto]-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{22}H_{20}N_4S_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{array}$. *B.* Aus Bis-[1.4-diphenyl-5-thion-

1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid beim Kochen mit Äthylanilin in Alkohol (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 312). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 182°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform.

1.4-Diphenyl-3-[4-äthylnitrosamino-phenylmercapto]-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{22}H_{19}ON_5S_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-[4-äthylamino-phenylmercapto]-1.2.4-triazolthion-(5) durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer alkoholischer Lösung (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 312). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther.

{1-[1.4-Diphenyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)-mercapto]-benzol}-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{30}H_{21}ON_5S_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-[4-amino-phenylmercapto]-1.2.4-triazolthion-(5) beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 312). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 243°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Bis-[1.4-diphenyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid $C_{28}H_{20}N_6S_4 = \left[\begin{matrix} -S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1.4-Diphenyl-3.5-dithion-triazolidins beim Behandeln mit Jod in Alkohol (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 311). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 147—148°. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 1.4-Diphenyl-3-aminomercapto-1.2.4-triazolthion-(5); beim Kochen mit Anilin in Alkohol erhält man 1.4-Diphenyl-3-[4-amino-phenylmercapto]-1.2.4-triazolthion-(5).

1.4-Diphenyl-3-aminomercapto-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{14}H_{12}N_4S_2 = \begin{matrix} H_2N\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus Bis-[1.4-diphenyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 311). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 130°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert in alkoh. Lösung beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen Bis-[1.4-diphenyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid.

4-Phenyl-1-p-tolyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{16}H_{15}N_3S_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Phenyl-1-p-tolyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin beim Behandeln mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 315). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{16}H_{15}N_3S_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin beim Behandeln mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**. 318). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

Bis-[4-phenyl-1-p-tolyl-5-thion-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid $C_{30}H_{24}N_6S_4 = \left[\begin{matrix} -S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CS \end{matrix}\right]_2$. *B.* Aus 4-Phenyl-1-p-tolyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin beim Behandeln mit Eisenchlorid in alkoholisch-salzsaurer Lösung (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 315). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 205°.

4-Phenyl-1-α-naphthyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolthion-(5) $C_{19}H_{15}N_3S_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot S\cdot C & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CS \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Phenyl-1-α-naphthyl-3.5-dithion-1.2.4-triazolidin beim Behandeln mit Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 319). — Nadeln. F: 197—198°. Schwer löslich in Alkohol.

2. 3-Oxy-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_3H_5O_2N_3$ = $HN{<}\begin{matrix} C(OH):N \\ CO-CH_2 \end{matrix}{>}NH$.

1-Phenyl-3-mercapto-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_9H_9ON_3S = HN{<}\begin{matrix} C(SH):N \\ CO-CH_2 \end{matrix}{>}N\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin, S. 220.

1-Phenyl-3-methylmercapto-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{10}H_{11}ON_3S$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(S\cdot CH_3):N}{CO——CH_2}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazins beim Behandeln mit Methyljodid in Alkohol (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1023). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Äther.

Bis-[1-phenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid $C_{18}H_{16}O_2N_6S_2$ = $\left[H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——NH}{N(C_6H_5)\cdot N}>C\cdot S—\right]_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin beim Behandeln mit Eisenchlorid in Alkohol (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1024). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 159°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester.

Bis-[4-äthyl-1-phenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid $C_{22}H_{24}O_2N_6S_2$ = $\left[H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_2H_5)}{N(C_6H_5)—N}>C\cdot S—\right]_2$. *B.* Aus 4-Äthyl-1-phenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin beim Behandeln mit Eisenchlorid in Alkohol (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1026). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus Chloroform + Alkohol). F: 123°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Bis-[1.4-diphenyl-5-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.2.4-triazinyl-(3)]-disulfid $C_{30}H_{24}O_2N_6S_2$ = $\left[H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)—N}>C\cdot S—\right]_2$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-5-oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4-triazin durch Oxydation mit Eisenchlorid in Alkohol (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *B.* **40**, 1026). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N_3$.

4-Oxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin $C_3H_3O_2N_3$ = $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot CO}{N:CH}>NH$ bezw. desmotrope Formen.

6-Chlor-4-methoxy-2-methylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 6-Chlor-2-methoxy-4-methylamino-1.3.5-triazin $C_5H_7ON_4Cl$ = $CH_3\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(:N\cdot CH_3)}{N=====CCl}>NH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH\cdot CH_3)}{N=====CCl}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben 6-Chlor-2.4-bis-methylamino-1.3.5-triazin beim Behandeln von Cyanurchlorid mit Methylamin in Methanol (HOFMANN, *B.* **18**, 2771). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Löslich in Alkohol und Äther.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N_3$.

4(bezw. 7)-Oxy-5(bezw. 6)-oxo-5.6-dihydro-benztriazol $C_6H_5O_2N_3$, Formel I bezw. Formel II.

I. $OC<$C(OH)=C—N$\rangle$N; H_2C—CH=C—NH (ring)   II. OC—C(OH)=C—NH$\rangle$N; H_2C—CH=C—N   III. OC—C(OH)=C—N$\rangle$N; Cl_2C—CCl=C—NH

6.6.7(bezw. 4.5.5)-Trichlor-4(bezw. 7)-oxy-5(bezw. 6)-oxo-5.6-dihydro-benztriazol $C_6H_2O_2N_3Cl_3$, Formel III, bezw. desmotrope Form, ist desmotrop mit 6.6.7(bezw. 4.5.5)-Trichlor-4.5(bezw. 6.7)-dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol, S. 234.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N_3$.

6-Oxy-4-oxo-2-phenyl-dihydro-1.3.5-triazin $C_9H_7O_2N_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C(C_6H_5)}{N=C(OH)}>NH$ bezw. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C(C_6H_5)}{NH\cdot C(OH)}>N$.

6-Benzylmercapto-4-thion-1.2(oder 2.5)-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin $C_{22}H_{17}N_3S_2$ = $SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=====C(C_6H_5)}{N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$ oder $SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=====C(C_6H_5)}{N(C_6H_5)\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}>N$. *B.* Aus N-Phenyl-S-benzyl-isothioharnstoff beim Behandeln mit Benzoyl-isothiocyanat in Benzol (JOHNSON, ELMER, *Am.* **30**, 178). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 190—191°. Unlöslich in heißem Alkohol und Wasser.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N_3$.

4'-Oxy-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] [1]) $C_{11}H_9O_2N_3$, Formel I.

2-Phenyl-4'-äthoxy-3-phenylimino-1.2.3.4-tetrahydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{25}H_{22}ON_4$, Formel II. *B.* Aus 2-Phenyl-4'-äthoxy-3-phenylimino-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Benzol (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 4, 112; *C.* 1905 I, 1104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N_3$.

4'-Oxy-3-oxo-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] [1]) $C_{11}H_7O_2N_3$, Formel III.

2-Phenyl-4'-äthoxy-3-oxo-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{19}H_{15}O_2N_3$, Formel IV. *B.* Aus 3-Benzolazo-4-amino-naphthol-(1)-äthyläther beim Behandeln mit Phosgen in Benzol (BUSCH, BERGMANN, *C.* 1905 I, 1105). — Gelbe Nadeln. F: 236°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

2-Phenyl-4'-äthoxy-3-phenylimino-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{25}H_{20}ON_4$, Formel V. *B.* Aus 3-Benzolazo-4-amino-naphthol-(1)-äthyläther bei mehrtägigem Stehenlassen mit Phenylsenföl in alkoh. Lösung (BUSCH, BERGMANN, *C.* 1905 I, 1104). — Blaue Krystalle (aus Xylol). F: 230°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. — $C_{25}H_{20}ON_4 + 1^1/_2 HCl$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 237°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Braune Nadeln. F: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

2-[4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-4'-äthoxy-3-phenylimino-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)] $C_{31}H_{26}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [1-Äthoxy-naphthalin]-⟨4 azo 3⟩-[4-amino-1-äthoxy-naphthalin] bei Einw. von Phenylsenföl (BUSCH, BERGMANN, *C.* 1905 I, 1104). — Violette Nadeln. F: 275°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_3H_3O_3N_3$.

1. ***4.6-Dioxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin (Cyanursäure)*** $C_3H_3O_3N_3$ = $HO\cdot C\!<\!{N\!-\!-\!CO \atop N:C(OH)}\!>\!NH$ bezw. $HO\cdot C\!<\!{N\!-\!-\!-\!CO \atop NH\cdot C(OH)}\!>\!N$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 239.

4.6-Dimethoxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Oxy-4.6-dimethoxy-1.3.5-triazin** $C_5H_7O_3N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C\!<\!{N\!-\!-\!-\!CO \atop N:C(O\cdot CH_3)}\!>\!NH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C\!<\!{N\!-\!-\!C(OH) \atop N:C(O\cdot CH_3)}\!>\!N$ bezw. weitere desmotrope Form, **O.O-Dimethyl-cyanursäure, Cyanursäure-dimethylester.** *B.* Aus Cyanursäure-trimethylester (S. 126) beim Erhitzen mit Natriummethylat

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

und Methanol im Rohr auf 100° oder beim Kochen mit Barytwasser (HOFMANN, *B.* **19**, 2067). Aus Trithiocyanursäure-trimethylester beim Behandeln mit 4 Mol Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (H.). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 160° und 180°. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Dimethylisocyanursäure (S. 249) und in geringerer Menge Trimethylisocyanursäure (S. 249). — $NaC_5H_6O_3N_3$ (bei 100°). Krystalle (aus Methanol). Löslich in Wasser.

4.6-Diäthoxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Oxy-4.6-diäthoxy-1.3.5-triazin** $C_7H_{11}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C{<}^{N\text{———}CO}_{N:C(O\cdot C_2H_5)}{>}NH$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C{<}^{N\text{——}C(OH)}_{N:C(O\cdot C_2H_5)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form, **O.O-Diäthyl-cyanursäure, Cyanursäure-diäthylester.** *B.* Aus Cyanursäure-triäthylester (S. 126) beim Behandeln mit Natronlauge bei Zimmertemperatur (MULDER, *R.* **4**, 91) oder beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad (PONOMAREW, *B.* **18**, 3267). Aus Cyanursäure-trimethylester oder Trithiocyanursäure-trimethylester (S. 128) beim Kochen mit mehr als 3 Mol Natriumäthylat in Alkohol oder beim Eindampfen mit 3 Mol Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (HOFMANN, *B.* **19**, 2077). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt zwischen 160° und 180° (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.; P.), schwer in Alkohol (M.; H.; P.), sehr schwer in Äther (M.; H.). Leicht löslich in Ammoniak und Natronlauge (H.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Diäthylisocyanursäure (S. 250) und Triäthylisocyanursäure (S. 250) (H.). Beim Kochen mit Natronlauge (H.) oder Säuren (H.; P.) erhält man Cyanursäure. Das Bleisalz liefert beim Erhitzen mit reinem Äthyljodid im Rohr auf 100° Cyanursäure-triäthylester; enthält das Äthyljodid Spuren von Jod, so entsteht daneben Triäthyl-isocyanursäure (P.). — Silbersalz. Gelatinöser, unlöslicher Niederschlag (P.; H.). — Kupfersalz. Rosa (H.). — $Ba(C_7H_{10}O_3N_3)_2$. Krystallisiert aus konz. Lösungen in Blättchen mit $3H_2O$, aus verd. Lösungen in Nadeln mit $12H_2O$ (P.). Die Blättchen sind ziemlich leicht löslich in Wasser. — Bleisalz. Krystalliner Niederschlag (P.).

4.6-Dimethoxy-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Dimethoxy-6-amino-1.3.5-triazin** $C_5H_8O_2N_4 = CH_3\cdot O\cdot C{<}^{N\text{—}C(:NH)}_{N:C(O\cdot CH_3)}{>}NH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C{<}^{N\text{—}C(NH_2)}_{N:C(O\cdot CH_3)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben Cyanursäure-trimethylester beim Einleiten von Chlorcyan in eine verdünnte methylalkoholische Natriummethylat-Lösung (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 271, 273). Aus Cyanursäure-trimethylester beim Behandeln mit Ammoniak (H., O.; H., *B.* **19**, 2072). — Krystalle (aus Wasser). F: 217—220° (Zers.) (H.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Äther (H., O.). — $C_5H_8O_2N_4 + AgNO_3$. Krystalle (aus Wasser) (H., O.; H.). — $2C_5H_8O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther (H.).

4.6-Diäthoxy-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Diäthoxy-6-amino-1.3.5-triazin** $C_7H_{12}O_2N_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C{<}^{N\text{—}C(:NH)}_{N:C(O\cdot C_2H_5)}{>}NH$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C{<}^{N\text{—}C(NH_2)}_{N:C(O\cdot C_2H_5)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in verd. Natriumäthylat-Lösung (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 274; H., *B.* **19**, 2079). Aus Cyanursäuretriäthylester (S. 126) beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak (H., O.; H.; PONOMAREW, *B.* **18**, 3266). — Prismen oder Nadeln. F: 97° (H., O.; H.; P.). Löslich in Alkohol und in warmem Äther (H., O.; H.). — Liefert beim Behandeln mit kaltem konzentriertem Ammoniak 6-Äthoxy-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin (S. 270) (H., O.; H.). — $2C_7H_{12}O_2N_4 + AgNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 100° (H., O.; H.). — $C_7H_{12}O_2N_4 + AgNO_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 175—177° (H., O.; H.).

1-Methyl-4.6-dimethoxy-2-oxo-dihydro-1.3.5-triazin, 1.O².O⁴-Trimethyl-cyanursäure $C_6H_9O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C{<}^{N\text{———}CO}_{N:C(O\cdot CH_3)}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Entstand bisweilen in geringer Menge bei längerer Einw. von Methyljodid auf Silbercyanat in Äther bei —5° (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1007; vgl. dagegen SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60** [1927], 302). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 105°; sublimiert unzersetzt; flüchtig mit Wasserdampf (H., B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol und Äther (H., B.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Methylisocyanursäure (S. 249) (H., B.).

4.6-Bis-methylmercapto-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2.4-Bis-methylmercapto-6-amino-1.3.5-triazin** $C_5H_8N_4S_2 = CH_3\cdot S\cdot C{<}^{N\text{—}C(:NH)}_{N:C(S\cdot CH_3)}{>}NH$ bezw. $CH_3\cdot S\cdot C{<}^{N\text{—}C(NH_2)}_{N:C(S\cdot CH_3)}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Trithiocyanursäure-

trimethylester beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (HOFMANN, *B.* **18**, 2756). — Tafeln (aus Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser. Ziemlich schwer löslich in Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Cyanursäure, Methylmercaptan und Ammoniak. Beim Erhitzen mit überschüssigem konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 180° erhält man Melamin. — $C_5H_8N_4S_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — Chloroplatinat. Prismen.

4.6-Bis-methylmercapto-2-methylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 2.4-Bis-methylmercapto-6-methylamino-1.3.5-triazin $C_6H_{10}N_4S_2$ = $CH_3\cdot S\cdot C<{N\cdot C(:N\cdot CH_3) \atop N=C(S\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot S\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot CH_3) \atop N=C(S\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben 6-Methylmercapto-2.4-bis-methylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin aus Trithiocyanursäure-trimethylester beim Erhitzen mit 33%iger wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (HOFMANN, *B.* **18**, 2761). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° Methylmercaptan, Methylamin und Cyanursäure.

4.6-Bis-methylmercapto-2-äthylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 2.4-Bis-methylmercapto-6-äthylamino-1.3.5-triazin $C_7H_{12}N_4S_2$ = $CH_3\cdot S\cdot C<{N\cdot C(:N\cdot C_2H_5) \atop N=C(S\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot S\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_2H_5) \atop N=C(S\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Trithiocyanursäure-trimethylester beim Erhitzen mit Äthylamin in Alkohol auf 100° (HOFMANN, *B.* **18**, 2774). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_7H_{12}N_4S_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen.

4.6-Bis-methylmercapto-2-isoamylimino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 2.4-Bis-methylmercapto-6-isoamylamino-1.3.5-triazin $C_{10}H_{18}N_4S_2$ = $CH_3\cdot S\cdot C<{N\cdot C(:N\cdot C_5H_{11}) \atop N=C(S\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot S\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_5H_{11}) \atop N=C(S\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Trithiocyanursäure-trimethylester beim Behandeln mit Isoamylamin in Alkohol bei 100° (HOFMANN, *B.* **18**, 2778). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Salzsäure; die Lösung zersetzt sich langsam schon beim Aufbewahren.

4.6-Bis-äthylmercapto-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 2.4-Bis-äthylmercapto-6-amino-1.3.5-triazin $C_7H_{12}N_4S_2$ = $C_2H_5\cdot S\cdot C<{N - C(:NH) \atop N:C(S\cdot C_2H_5)}>NH$ bezw. $C_2H_5\cdot S\cdot C<{N - C(NH_2) \atop N:C(S\cdot C_2H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Trithiocyanursäure-triäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180°, neben 6-Äthylmercapto-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 298). — Rhombisch (WEIBULL). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in alkoh. Ammoniak. — Liefert bei Einw. von Säuren Ammelid.

4.6-Bis-isoamylmercapto-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 2.4-Bis-isoamylmercapto-6-amino-1.3.5-triazin $C_{13}H_{24}N_4S_2$ = $C_5H_{11}\cdot S\cdot C<{N - C(:NH) \atop N:C(S\cdot C_5H_{11})}>NH$ bezw. $C_5H_{11}\cdot S\cdot C<{N - C(NH_2) \atop N:C(S\cdot C_5H_{11})}>N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Trithiocyanursäure-triisoamylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (KLASON, *J. pr.* [2] **33**, 300). — Krystalle. F: 82°.

4.6-Dimethoxy-2-thion-dihydro-1.3.5-triazin bezw. 4.6-Dimethoxy-2-mercapto-1.3.5-triazin $C_5H_7O_2N_3S$ = $CH_3\cdot O\cdot C<{N - CS \atop N:C(O\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C<{N - C(SH) \atop N:C(O\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Form, **Monothiocyanursäure-O.O-dimethylester.** *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dimethoxy-1.3.5-triazin (S. 123) beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid-Lösung (DIELS, LIEBERMANN, *B.* **36**, 3196). — Krystalle. F: 134° (korr.); beginnt oberhalb des Schmelzpunkts sich zu trüben und schmilzt noch einmal bei 194° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Eisessig, Essigester und Pyridin.

2. ***6-Oxy-2.4-dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazin (Cyanursäure)*** $C_3H_3O_3N_3$ = $OC<{NH - CO \atop N:C(OH)}>NH$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 239.

6-Äthoxy-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. 2-Äthoxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin $C_5H_9ON_5$ = $HN:C<{NH\cdot C(:NH) \atop N:C(O\cdot C_2H_5)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N - C(NH_2) \atop N:C(O\cdot C_2H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6-Diäthoxy-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin

(S. 269) bei längerer Einw. von konz. Ammoniak (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* **3**, 275; H., *B.* **19**, 2080). — Krystalle. Schmilzt unscharf bei 190—200° (H., O.; H.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (H., O.). — $2C_5H_9ON_5 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Wird durch Wasser sofort zersetzt (H.).

6-Phenoxy-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Phenoxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin** $C_9H_9ON_5 = HN:C<{NH\cdot C(:NH) \atop N:C(O\cdot C_6H_5)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N\text{——}C(NH_2) \atop N:C(O\cdot C_6H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin (S. 225) beim Behandeln mit 1 Mol Natriumphenolat in Phenol (OTTO, *B.* **20**, 2240). — Krystallpulver. F: 245°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in verd. Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen mit 2 Mol Kalilauge Ammelid.

6-o-Tolyloxy-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-o-Tolyloxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin** $C_{10}H_{11}ON_5 = HN:C<{NH\text{——}C(:NH) \atop N:C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N\text{——}C(NH_2) \atop N:C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin beim Behandeln mit o-Kresol-natrium (OTTO, *B.* **20**, 2240). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 225°.

1.3-Dimethyl-6-methoxy-2.4-dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazin, 1.3.O⁴-Trimethylcyanursäure $C_6H_9O_3N_3 = OC<{N(CH_3)\text{—}CO \atop N:C(O\cdot CH_3)}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyanursäure beim Behandeln mit Methyljodid in Äther bei —10°, neben anderen Produkten (HANTZSCH, BAUER, *B.* **38**, 1008; vgl. dagegen SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60** [1927], 302). — F: 118° (H., B.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (H., B.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° Trimethylisocyanursäure (H., B.). Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Dimethylisocyanursäure (H., B.).

6-Methylmercapto-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Methylmercapto-4.6-diamino-1.3.5-triazin** $C_4H_7N_5S = HN:C<{NH\cdot C(:NH) \atop N:C(S\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N\text{——}C(NH_2) \atop N:C(S\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester mit alkoh. Ammoniak auf 160° (HOFMANN, *B.* **18**, 2757). — Tafeln (aus Wasser). F: 268°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol; leicht löslich in Salzsäure. — Liefert bei längerem Kochen mit Salzsäure Cyanursäure, Methylmercaptan und Ammoniak. Beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 180° erhält man Melamin. — $2C_4H_7N_5S + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

6-Methylmercapto-2.4-bis-methylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Methylmercapto-4.6-bis-methylamino-1.3.5-triazin** $C_6H_{11}N_5S = CH_3\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot CH_3) \atop N\text{===}C(S\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $CH_3\cdot HN\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot CH_3) \atop N\text{==}C(S\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben 4.6-Bis-methylmercapto-2-methylimino-dihydro-1.3.5-triazin beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-trimethylester mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (HOFMANN, *B.* **18**, 2762). — Nadeln (aus Wasser). F: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° Cyanursäure, Methylamin und Methylmercaptan.

6-Methylmercapto-2.4-bis-äthylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Methylmercapto-4.6-bis-äthylamino-1.3.5-triazin** $C_8H_{15}N_5S = C_2H_5\cdot N:C<{NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5) \atop N\text{===}C(S\cdot CH_3)}>NH$ bezw. $C_2H_5\cdot HN\cdot C<{N\cdot C(NH\cdot C_2H_5) \atop N\text{==}C(S\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Trithiocyanursäure-trimethylester beim Erhitzen mit alkoh. Äthylamin-Lösung auf 140° (HOFMANN, *B.* **18**, 2775). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83° bis 84°. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

6-Äthylmercapto-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Äthylmercapto-4.6-diamino-1.3.5-triazin** $C_5H_9N_5S = HN:C<{NH\text{—}C(:NH) \atop N:C(S\cdot C_2H_5)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<{N\text{——}C(NH_2) \atop N:C(S\cdot C_2H_5)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Neben 4.6-Bis-äthylmercapto-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin aus Trithiocyanursäure-triäthylester beim Erhitzen

mit alkoh. Ammoniak auf 180° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 299). — Prismen oder Nadeln. F: 165°. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol. — Liefert bei Einw. von Säuren Ammelin und Äthylmercaptan.

6-Isoamylmercapto-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Isoamylmercapto-4.6-diamino-1.3.5-triazin** $C_8H_{15}N_5S = HN:C<_{N:C(S\cdot C_5H_{11})}^{NH—C(:NH)}>NH$ bezw. $H_2N\cdot C<_{N:C(S\cdot C_5H_{11})}^{N——C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Trithiocyanursäuretriisoamylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 300). — Krystalle. F: 178°.

Bis-[4.6-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-disulfid bezw. **Bis-[4.6-diamino-1.3.5-triazinyl-(2)]-disulfid** $C_6H_8N_{10}S_2 = \left[HN<_{C(:NH)—N}^{C(:NH)\cdot NH}>C\cdot S—\right]_2$ bezw. $\left[N<_{C(NH_2)\cdot N}^{C(NH_2):N}>C\cdot S—\right]_2$ bezw. weitere desmotrope Formen, „Dithioammelid". *B.* Aus Thioammelin (S. 257) beim Behandeln mit Bromwasser in verd. Bromwasserstoffsäure oder mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (RATHKE, *B.* 23, 1676). — Krystallpulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in heißen Alkalilaugen. — Liefert beim Behandeln mit Säuren Ammelin und Thioammelin. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Natronlauge erhält man Thioammelin.

1-Phenyl-6-äthylmercapto-2.4-bis-phenylimino-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_{23}H_{21}N_5S = C_6H_5\cdot N:C<_{N===C(S\cdot C_2H_5)}^{NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 1-Phenyl-4.6-bis-phenylimino-2-thion-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 258) beim Erhitzen mit Äthylbromid und Alkohol auf 100° (RATHKE, *B.* 20, 1069). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 100° (R., *B.* 20, 1069). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (R.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° Anilin, $N^2.N^4$-Diphenyl-melamin(?) (S. 247), 1-Phenyl-6-oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (S. 252), $1.N^2.N^4$-Triphenyl-isomelamin (S. 252) und $N^2.N^4.N^6$-Triphenyl-melamin (S. 247) (R., *B.* 20, 1071; 21, 869). Beim Kochen des Hydrobromids mit alkoh. Kalilauge erhält man 1-Phenyl-6-oxo-2.4-bis-phenylimino-hexahydro-1.3.5-triazin (R., *B.* 20, 1069). — $C_{23}H_{21}N_5S + HBr$. Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol (R., *B.* 20, 1069).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N_3$.

5(bezw. 6)-Oxy-4.7-dioxo-4.7-dihydro-benztriazol, 5(bezw. 6)-Oxy-benztriazolchinon-(4.7) $C_6H_3O_3N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

I. II. III. IV.

6(bezw. 5)-Chlor-5(bezw. 6)-oxy-benztriazolchinon-(4.7) bezw. **6(bezw. 5)-Chlor-7(bezw. 4)-oxy-benztriazolchinon-(4.5** bezw. **6.7)** $C_6H_2O_3N_3Cl$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6-Chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7) bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (ZINCKE, *A.* 311, 305). — Gelbe, essigsäurehaltige Krystalle (aus Eisessig). Verpufft bei 230—231°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Benzin. Löst sich in Wasser und in wasserhaltigen Lösungsmitteln mit tiefroter Farbe, die bei Zusatz von Mineralsäuren in Hellgelb umschlägt. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) 4.5.6.7-Tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydrobenztriazol. Beim Behandeln mit Chlor in Soda-Lösung oder mit Chlorkalk-Lösung erhält man 5-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4). — $Na_2C_6O_3N_3Cl + 2H_2O$. Violette bis rotbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser mit tiefviolettroter Farbe. — Verbindungen mit Anilin. $C_6H_2O_3N_3Cl + 2C_6H_7N$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Anilin. — $C_6H_2O_3N_3Cl + C_6H_7N + HCl$. Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 179° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzin, Benzol und Äther, leicht in Eisessig, Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser und Alkalilaugen sofort zersetzt.

6(bezw. 5)-Chlor-5(bezw. 6)-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7 bezw. 4) bezw. 6(bezw. 5)-Chlor-7(bezw. 4)-anilino-benztriazolchinon-(4.5 bezw. 6.7) $C_{12}H_7O_2N_4Cl$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol (ZINCKE, *A.* **311**, 302). Entsteht auch beim Kochen von 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol mit Anilin in Alkohol (Z., *A.* **311**, 295). — Dunkelroter Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und folgenden Behandeln mit Wasser 6-Chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7).

1-Phenyl-6-chlor-5(bezw. 7)-oxy-benztriazolchinon-(4.7 bezw. 4.5) $C_{12}H_6O_3N_3Cl$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **313**, 279). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure). F: 223° (Zers.). Löslich in viel heißem Wasser mit fuchsinroter Farbe, ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzin (Z., *A.* **313**, 280). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) 1-Phenyl-4.5.6.7-tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (Z., *A.* **313**, 282). Beim Behandeln mit Chlor in Eisessig entsteht 1-Phenyl-6.6-dichlor-4.5.7-trioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (Z., *A.* **313**, 286). Bei Einw. von alkal. Chlorkalk-Lösung erhält man 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Z., *A.* **313**, 292). — Natriumsalz. Violette bis rotbraune Nadeln. Schwer löslich. — Verbindung mit Anilin $C_{12}H_6O_3N_3Cl + C_6H_7N$. Braunrotes, körniges Pulver, bisweilen rotbraune Nadeln. Schmilzt bei ca. 180° (Zers.) (Z., *A.* **313**, 281).

2-Phenyl-6-chlor-5 (bezw. 7)-oxy-benztriazolchinon-(4.7 bezw. 4.5) $C_{12}H_6O_3N_3Cl$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Erhitzen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **370**, 310). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Eisessig + Salzsäure). F: 265—266°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und Benzol, sehr schwer in Benzin. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) 2-Phenyl-4.5.6.7-tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol.

1-Phenyl-6-chlor-5(oder 7)-acetoxy-benztriazolchinon-(4.7 oder 4.5) $C_{14}H_8O_4N_3Cl$, Formel VII oder VIII. *B.* Aus 1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) beim Kochen mit Acetanhydrid (ZINCKE, *A.* **313**, 281). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 135—136°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin.

1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7) bezw. 1-Phenyl-6-chlor-7-anilino-benztriazolchinon-(4.5) $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl$, Formel IX bezw. X. *B.* Die Verbindung mit Anilin (s. u.) entsteht aus 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Behandeln mit Anilin in siedendem Alkohol (ZINCKE, *A.* **313**, 275). — Verbindung mit Anilin $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl + C_6H_7N$. Rotbrauner Niederschlag (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). Verliert unterhalb 100° Anilin und schmilzt zwischen 130° und 140° unter Zersetzung.

2-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7) bezw. 2-Phenyl-6-chlor-7-anilino-benztriazolchinon-(4.5) $C_{18}H_{11}O_2N_4Cl$, Formel XI bezw. XII. *B.* Aus 2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig (ZINCKE, *A.* **370**, 311). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 234—236° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, löslich in warmer verdünnter Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N_3$.

4.6-Dioxo-2-[4-oxy-styryl]-tetrahydro-1.3.5-triazin $C_{11}H_9O_3N_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}{NH \text{———————} CO}>N$.

4.6-Diimino-2-[4-oxy-styryl]-tetrahydro-1.3.5-triazin bezw. **4.6-Diamino-2-[4-oxy-styryl]-1.3.5-triazin** $C_{11}H_{11}ON_5 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}{NH \text{———————} C(:NH)}>N$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}{N \text{=======} C(NH_2)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen, p-Oxybenzal-acetoguanamin. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erwärmen von Acetoguanamin (S. 229) mit 4-Oxy-benzaldehyd und konz. Schwefelsäure (v. HUMNICKI, *C.* **1907** II, 706). — Sulfat. Gelbe Krystalle.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N_3$.

3-Oxo-5.6-bis-[4-oxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{15}H_{13}O_3N_3 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{———————————} NH}{CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C(C_6H_4\cdot OH)}>N$.

3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{17}H_{17}O_3N_3$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{———————————} NH}{CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin (s. u.) beim Erhitzen mit Zink in Eisessig + Alkohol (BILTZ, *A.* **339**, 286). — Nadeln (aus Eisessig). F: 212—213° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

2.4-Diacetyl-3-oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{21}H_{21}O_5N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{———————————} N(CO\cdot CH_3)}{CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>N$. *B.* Aus 3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, *A.* **339**, 286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln.

2.4-Dibenzoyl-3-oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin $C_{31}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{———————————} N(CO\cdot C_6H_5)}{CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>N$. *B.* Aus 3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (BILTZ, *A.* **339**, 287). — Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 194—195° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N_3$.

3-Oxo-5.6-bis-[4-oxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin $C_{15}H_{11}O_3N_3$ = $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{———————} NH}{C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C(C_6H_4\cdot OH)}>N$.

3-Oxo-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-dihydro-1.2.4-triazin bezw. **3-Oxy-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{15}O_3N_3 = N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{———————————} NH}{C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>N$ bezw. $N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH) \text{=========} N}{C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Anisil mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat oder besser in Essigsäure (BILTZ, *A.* **339**, 269, 280). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 261—262° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Ligroin, Benzol und Äther. — $NaC_{17}H_{14}O_3N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N_3$.

Verbindung $C_4H_5O_4N_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC\cdot NH\cdot CO \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ >NH.

Verbindung $C_4H_7O_2N_5$ = $\begin{matrix} HO\cdot HC\cdot NH\cdot C(:NH) \\ OC\cdot NH\cdot C(:NH) \end{matrix}$ >NH. Eine Verbindung $C_4H_7O_2N_5$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. III, S. 597.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N_3$.

1. 5.6-Dioxy-4.7-dioxo-4.7-dihydro-benztriazol, 5.6-Dioxy-benztriazolchinon-(4.7) $C_6H_3O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.5.6.7-Tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol beim Erwärmen in Soda-Lösung auf dem Wasserbad unter Einleiten von Kohlendioxyd und folgenden Behandeln des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (ZINCKE, *A.* **311**, 312). — Ziegelrotes Pulver mit 1 H_2O (aus Eisessig oder Methanol + Salzsäure). Das Krystallwasser entweicht nicht beim Erhitzen im Vakuum auf 100°. Zersetzt sich beim Erhitzen über 260°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr leicht in Methanol. — Liefert bei Einw. von Oxydationsmitteln 4.5.6.7-Tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol.

1-Phenyl-5.6-dioxy-benztriazolchinon-(4.7) $C_{12}H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-4.5.6.7-tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol beim Behandeln mit kalter 10%iger Soda-Lösung und folgenden Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, *A.* **313**, 284). — Rote Nadeln mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: ca. 254° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Natriumsalz. Dunkelblau. Löslich in heißem Wasser; zersetzt sich bald in wäßriger Lösung.

2. 5-Oxy-5-α(?)-pyrryl-barbitursäure, 5-α(?)-Pyrryl-dialursäure, Pyrrolalloxan $C_8H_7O_4N_3$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH \\ HC\cdot NH \end{matrix}$ >C·C(OH)< $\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO\cdot NH \end{matrix}$ >CO (?). *B.* Beim Behandeln von Pyrrol mit (völlig säurefreiem) Alloxan in warmem Wasser (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* **19**, 106; *G.* **16**, 198; C., SILBER, *B.* **19**, 1709; *G.* **16**, 358). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (C., S.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (C., M.; C., S.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (C., S.). Liefert beim Behandeln mit 50%iger Kalilauge eine Verbindung $C_7H_6O_3N_2$ (s. u.). — $Ag_2C_8H_5O_4N_3$. Niederschlag. Wird beim Aufbewahren am Licht gelbbraun. Verpufft beim Erhitzen.

Verbindung $C_7H_6O_3N_2$. *B.* Aus Pyrrolalloxan beim Behandeln mit 50%iger Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 1711; *G.* **16**, 361). — Blättchen (aus Essigester). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Benzol und Petroläther, ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol, Essigester und Wasser. — Verhalten beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd: C., S., *B.* **19**, 1714; *G.* **16**, 365. Das Silbersalz liefert beim Behandeln mit Methyljodid eine Verbindung $C_8H_8O_3N_2$ (s. u.). — $AgC_7H_5O_3N_2$. Niederschlag.

Verbindung $C_8H_8O_3N_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Verbindung $C_7H_6O_3N_2$ (s. o.) beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid in der Kälte, schneller im Rohr bei 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 1712; *G.* **16**, 363). — Blättchen (aus Essigester). Schmilzt bei ca. 160° bis 170° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und heißem Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

5-Oxy-5-[N-methyl-α(?)-pyrryl]-barbitursäure, [N-Methyl-pyrrol]-alloxan $C_9H_9O_4N_3$ = $\begin{matrix} HC——CH \\ HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}$ >C·C(OH)< $\begin{matrix} CO\cdot NH \\ CO\cdot NH \end{matrix}$ >CO (?). *B.* Beim Behandeln von N-Methylpyrrol mit Alloxan in Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 1710; *G.* **16**, 360). — Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_4N_3$.

N³.N⁴-[Anthrachinonylen-(1.2)]-[3.4-diamino-anthrapyridon] („Pyridinoindanthren") $C_{30}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin (Bd. XIV, S. 196) beim Behandeln mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig oder Acetanhydrid bei 25—30° (BASF, D.R.P. 200015; *C.* **1908** II, 463; *Frdl.* **9**, 780). Aus [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin (Bd. XIV, S. 201) beim Erwärmen mit Acetanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 40—50° (BASF, D.R.P. 198025; *C.* **1908** I, 1814; *Frdl.* **9**, 779). Aus 4-Amino-indanthren (Bd. XXV, S. 503) beim Erwärmen mit Acetanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (BASF, D.R.P. 198025). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin; unlöslich in Alkalilaugen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün. Färbt Baumwolle aus alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung blau.

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2N_3$.

4-Methyl-Δ^3-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(5) $C_4H_7O_2N_3$ = $HO_2C \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ / $HN \cdot NH \cdot N$.

1.2-Dioxy-4-methyl-Δ^3-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_6H_{11}O_4N_3$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$——$C \cdot CH_3$ / $HO \cdot N \cdot N(OH) \cdot N$. *B.* Aus β-Nitrosimino-α-oximino-buttersäure-äthylester bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (H. EULER, A. EULER, *B.* **36**, 4254; **37**, 49). — Prismen. F: 70—71° (EU., EU., *B.* **36**, 4255). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser (EU., EU., *B.* **36**, 4255). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $6,17 \times 10^{-3}$ (EU., EU., *B.* **36**, 4255). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110—120° 2-Oxy-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (EU., EU., *B.* **36**, 4256). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung (EU., EU., *B.* **36**, 4255). — Salze: EU., EU., *B.* **36**, 4255. — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Gelbgrün. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $AgC_6H_{10}O_4N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $Ba(C_6H_{10}O_4N_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_2N_3$.

1. Carbonsäuren $C_3H_3O_2N_3$.

1. *1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)* $C_3H_3O_2N_3$ = $HC{=}C \cdot CO_2H$ / $HN \cdot N{:}N$ bezw. HC——$C \cdot CO_2H$ / $N \cdot NH \cdot N$ bezw. $HC{=}C \cdot CO_2H$ / $N{:}N \cdot NH$. *B.* Aus 2-[x-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) durch Erwärmen mit Permanganat und Natronlauge (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 317). Aus 1-[x-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) durch Erwärmen mit Permanganat und Natronlauge (DIMROTH, *B.* **35**, 1044). Aus 4-Trichloracetyl-1.2.3-triazol bei der Einw. von Natronlauge (ZINCKE, *A.* **311**, 317). Aus 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4)-amid durch Verseifen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge oder mit 30%iger Salzsäure (PERATONER, AZZARELLO, *G.* **38** I, 86; *R. A. L.* [5] **16** II, 320). — Blättchen (aus konz. Salzsäure), Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 211° (Zers.) (B., v. P.), 220° (Zers.) (Z.), 219—220° (D.). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Eisessig (B., v. P.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1.2.3-Triazol über (B., v. P.; D.; Z.; P., A.). — $KC_3H_2O_2N_3 + 2H_2O$. Blättchen oder Tafeln (aus Wasser) (D.). — $Ca(C_3H_2O_2N_3)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser) (B., v. P.; P., A.).

1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)-amid $C_3H_4ON_4$ = $HC{=}C \cdot CO \cdot NH_2$ / $HN \cdot N{:}N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4)-nitril durch Erwärmen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (PERATONER, AZZARELLO, *G.* **38** I, 85; *R. A. L.* [5] **16** II, 319). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 256—257°. Schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln.

1.2.3 - Triazol - carbonsäure - (4 bezw. 5) - nitril, 4 (bezw. 5) - Cyan - 1.2.3 - triazol $C_3H_2N_4 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CN \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diazomethan und überschüssigem Dicyan in viel Äther bei —10° (PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **16** II, 238, 318; *G.* **38** I, 84). — Krystalle (aus Benzol). F: 113—114°. Leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2 - Methyl - 1.2.3 - triazol - carbonsäure - (4), N-Methyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_4H_5O_2N_3 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Erwärmen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge (PERATONER, AZZARELLO, *G.* **38** I, 89; *R. A. L.* [5] **16** II, 322). — Krystalle (aus Benzol). F: 141—142°. Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum auf 160°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — $KC_4H_4O_2N_3$. Schuppen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_4O_2N_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystalle.

Äthylester $C_6H_9O_2N_3 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) bei der Einw. von alkoh. Salzsäure (PERATONER, AZZARELLO, *G.* **38** I, 90; *R. A. L.* [5] **16** II, 324). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{60}: 115°. Unlöslich in Wasser.

Nitril, N-Methyl-C-cyan-osotriazol $C_4H_4N_4 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CN \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazomethan und Dicyan in konzentrierter ätherischer Lösung bei —10° (PERATONER, AZZARELLO, *G.* **38** I, 88; *R. A. L.* [5] **16** II, 238, 321). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 95°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_9H_7O_2N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130—140° (DIMROTH, *B.* **35**, 1037). — Prismen mit 1 CH_4O (aus Methanol), Nadeln (aus Wasser). Schmilzt methanolfrei bei 151°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Phenyl-1.2.3-triazol. — Kupfersalz. Hellblaue Prismen (aus Wasser).

1 - [x - Nitro - phenyl] - 1.2.3 - triazol - carbonsäure - (4) $C_9H_6O_4N_4 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (DIMROTH, *B.* **35**, 1046). — Gelbstichige Nadeln (aus Alkohol). F: 200—202°. Schwer löslich in Alkohol.

2 - Phenyl - 1.2.3 - triazol - carbonsäure - (4), N-Phenyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_9H_7O_2N_3 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung im Wasserbad (v. PECHMANN, *B.* **21**, 2761). Aus dem Monoacetat des Diisonitrosoaceton-phenylhydrazons (Bd. XV, S. 178) beim Kochen mit Soda-Lösung, neben 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid, 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-nitril und 2-Phenyl-4-oximinomethyl-1.2.3-triazol (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 283). — Nadeln (aus Wasser). F: 191—192° (v. P.; J., v. P.). Ist beim Erhitzen unzersetzt flüchtig (v. P.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (v. P.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser (v. P.). — Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in alkal. Lösung [β-Phenyl-hydrazino]-essigsäure, Anilin, Cyanwasserstoff und Ammoniak. Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes erhält man 2-Phenyl-1.2.3-triazol (J., v. P.). — $KC_9H_6O_2N_3 + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol) (J., v. P.). — $AgC_9H_6O_2N_3$. Niederschlag (v. P.). — $Ba(C_9H_6O_2N_3)_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (J., v. P.). — $Cd(C_9H_6O_2N_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (J., v. P.).

2 - [x - Nitro - phenyl] - 1.2.3 - triazol - carbonsäure - (4), N-[x-Nitro-phenyl]-osotriazol-C-carbonsäure $C_9H_6O_4N_4 = \begin{matrix} HC{-\!-\!-}C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 315). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 236°.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) $C_9H_7O_2N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ N:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (DIMROTH,

B. **35**, 1034). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser. Löslich in rauchender Salzsäure. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Phenyl-1.2.3-triazol über. — $KC_9H_6O_2N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich. — Kupfersalz. Blaue Blättchen. Unlöslich in Wasser.

1-[x-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) $C_9H_6O_4N_4$ = $HC{=\!=}C\cdot CO_2H$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (Dimroth, *B.* **35**, 1043). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester $C_{10}H_9O_2N_3$ = $HC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N$. Prismen (aus Methanol). F: 121° (Dimroth, *B.* **35**, 1038).

2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester, N-Phenyl-osotriazol-C-carbonsäure-methylester $C_{10}H_9O_2N_3$ = $HC{-\!-}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (Jonas, v. Pechmann, *A.* **262**, 286). — Nadeln (aus Methanol). F: 89—90°. Kp: 285—286°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-methylester $C_{10}H_9O_2N_3$ = $HC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Methanol). F: 101° (Dimroth, *B.* **35**, 1035).

2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester, N-Phenyl-osotriazol-C-carbonsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $HC{-\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) bei der Einw. von alkoh. Salzsäure (Jonas, v. Pechmann, *A.* **262**, 287). — Nadeln. F: 59°. Kp: 305—307°.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $HC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther + Äther). F: 54—55° (Dimroth, *B.* **35**, 1035).

2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-amid, N-Phenyl-osotriazol-C-carbonsäure-amid $C_9H_8ON_4$ = $HC{-\!-}C\cdot CO\cdot NH_2$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* s. S. 278 bei der Säure. Das Amid entsteht auch aus dem Nitril (s. u.) bei längerem Stehenlassen in kalter, ca. 96%iger Schwefelsäure (Jonas, v. Pechmann, *A.* **262**, 293). — Nadeln (aus Wasser). F: 143,5°. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, kaltem Benzol und in Ligroin. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation das Nitril.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_8ON_4$ = $HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH_2$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Wasser). F: 146° (Dimroth, *B.* **35**, 1035). — Schwer löslich in Äther und Benzol.

2-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-nitril, N-Phenyl-C-cyan-osotriazol $C_9H_6N_4$ = $HC{-\!-}C\cdot CN$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus Diisonitrosoaceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 178) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder in geringer Menge aus dem Monoacetat des Diisonitrosoaceton-phenylhydrazons beim Kochen mit Soda-Lösung (Jonas, v. Pechmann, *A.* **262**, 283, 298). Aus α.β-Bis-benzolazo-äthylen-α-carbonsäure-nitril (Bd. XVI, S. 33) bei der Einw. von Säuren (J., v. P., *A.* **262**, 298). Aus dem Amid (s. o.) bei der Zinkstaub-Destillation (J., v. P., *A.* **262**, 293). — Stechend riechende Blättchen (aus Alkohol). F: 94,5°. Kp_{60}: 190—192°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-hydrazid $C_9H_9ON_5$ = $HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-ester durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 120° (Dimroth, *A.* **364**, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_8ON_6 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CO\cdot N_3 \\ N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Hydrazid (S. 279) bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (DIMROTH, *A.* **364**, 210). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 99° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-Phenyl-5-carbäthoxyamino-1.2.3-triazol.

1-[x-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_9H_8O_2N_4 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Aus 1-[x-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (DIMROTH, *B.* **35**, 1046). — $C_9H_8O_2N_4+HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

2-[x-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-[x-Amino-phenyl]-oso-triazol-C-carbonsäure $C_9H_8O_2N_4 = \begin{array}{l} HC{\rule{0pt}{0pt}}\text{———}C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 2-[x-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und heißer rauchender Salzsäure (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 316). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 252° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert bei der Einw. von Permanganat 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(4).

1-[x-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) $C_9H_8O_2N_4 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ N{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-[x-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5) durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (DIMROTH, *B.* **35**, 1043). — $C_9H_8O_2N_4+HCl$. Prismen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser.

1-Methyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_4H_4O_2N_3Cl = \begin{array}{l} ClC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Aus dem Methylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (DIMROTH, *A.* **364**, 224). — Nadeln (aus Wasser). F: 167°. — Spaltet beim Schmelzen Kohlendioxyd ab.

Methylester $C_5H_6O_2N_3Cl = \begin{array}{l} ClC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Aus Diazomalonsäure-methylester-methylamid (Bd. XXV, S. 157) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (DIMROTH, *A.* **364**, 224). — Blättchen (aus Benzol + Gasolin). F: 112°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer in Gasolin.

1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_9H_6O_2N_3Cl = \begin{array}{l} ClC{=\!=}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Aus dem Methylester durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge (DIMROTH, *A.* **364**, 213). — Nadeln (aus Äther + Gasolin). F: 136° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol.

Methylester $C_{10}H_8O_2N_3Cl = \begin{array}{l} ClC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N \end{array}$. *B.* Aus Diazomalonsäure-methylester-anilid (Bd. XXV, S. 157) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (DIMROTH, *A.* **364**, 212). Aus 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester durch Einw. von Amylnitrit und methylalkoholischer Salzsäure bei 0° (D.). — Rhomben (aus Methanol). F: 87—88°.

2-Phenyl-1.2.3-triazol-thiocarbonsäure-(4)-amid, N-Phenyl-osotriazol-C-thio-carbonsäure-amid $C_9H_8N_4S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CS\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus N-Phenyl-C-cyan-osotriazol bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 299). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

2. ***1.2.4-Triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_3H_3O_2N_3 = \begin{array}{l} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{——}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{——}NH \\ N\cdot N{:}C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus 1-[x-Amino-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) durch Erwärmen mit alkal. Permanganat-Lösung (BLADIN, *B.* **25**, 744). Aus 3-Methyl-1.2.4-triazol durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (ANDREOCCI, *R. A. L.*

[4] 7 II, 462). — Krystallpulver. F: 137° (Zers.) (B.); zersetzt sich von 80° an (A.). Fast unlöslich in Wasser, Äther und Alkohol (A.). — Liefert beim Erhitzen (B.; A.) oder beim Kochen mit Wasser (A.) 1.2.4-Triazol. — $Cu(C_3H_2O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Hellgrünes Krystallpulver (B.).

1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_9H_7O_2N_3$ = $\frac{HC{=\!=}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391; WIDMAN, *B.* **26**, 2621. — *B.* Aus dem Monoformylderivat des Imino-phenylhydrazino-acetonitrils (Bd. XV, S. 266) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BLADIN, *B.* **23**, 3789). Aus 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazol (ANDREOCCI, *B.* **25**, 228; *G.* **22** I, 114) oder aus 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol (BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2395) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung. Aus dem Kaliumsalz der 1-Phenyl-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) durch Kochen mit Salzsäure (BLADIN, *B.* **23**, 1812). — Blätter (aus Wasser). F: 184° (Zers.) (BLADIN, *B.* **23**, 3789), 185° (BA., DE GR., *B.* **26**, 2395). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol (BL., *B.* **23**, 1812). — $C_9H_7O_2N_3 + HCl$. Blättchen (BL., *B.* **23**, 1814). — $Cu(C_9H_6O_2N_3)_2$. Hellblaue Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (BL., *B.* **23**, 1813). — $AgC_9H_6O_2N_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich (BL.).

1-[x-Nitro-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_9H_6O_4N_4$ = $\frac{HC{=\!=}N}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) durch Kochen mit Salpeterschwefelsäure (BLADIN, *B.* **25**, 742). — Blättchen mit $1^1/_2C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 202° (Zers.).

1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{10}H_9O_2N_3$ = $\frac{HC{=\!=}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) durch Kochen mit Methyljodid (BLADIN, *B.* **23**, 1814). — Prismen (aus Alkohol). F: 116,5° bis 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\frac{HC{=\!=}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) bei der Einw. von Äthyljodid (BLADIN, *B.* **23**, 1814). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 72°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amid $C_9H_8ON_4$ = $\frac{HC{=\!=}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester bei der Einw. von Ammoniak in alkoholisch-wäßriger Lösung (BLADIN, *B.* **23**, 1815). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

1-[x-Amino-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_9H_8O_2N_4$ = $\frac{HC{=\!=}N}{H_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H}$. *B.* Aus 1-[x-Nitro-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (BLADIN, *B.* **25**, 743). — Krystallpulver. F: 212° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit alkal. Permanganat-Lösung 1.2.4-Triazol-carbonsäure-(3).

2. Carbonsäuren $C_4H_5O_2N_3$.

1. ***5(bezw. 4)-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_4H_5O_2N_3$ = $\frac{CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\frac{CH_3\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CO_2H}{N\cdot NH\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit starker Kalilauge (WOLFF, *A.* **325**, 153). Aus 5-Methyl-4-cyan-1.2.3-triazol beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure (PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **16** II, 325; *G.* **38** I, 92). — Nadeln oder Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt und zersetzt sich bei sehr raschem Erhitzen bei 235° (W.), bei langsamem Erhitzen bei 214° (P., A.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, löslich in Aceton, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol (W.; P., A.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) (W.). — $Ca(C_4H_4O_2N_3)_2$. Krystalle (P., A.).

Äthylester $C_6H_9O_2N_3$ = $\frac{CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{HN\cdot N:N}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diazoacetessigester (Syst. No. 4585; vgl. a. Ergw. Bd. III/IV, S. 260) beim Erwärmen mit

wäßrig-alkoholischer Ammoniumacetat-Lösung unter zeitweisem Zufügen von Ammoniak auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **325**, 153). — Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Soda-Lösung. — Beim Verseifen mit starker Kalilauge erhält man die freie Säure.

Nitril, 5 (bezw. 4) - Methyl - 4 (bezw. 5) - cyan - 1.2.3 - triazol $C_4H_4N_4$ = $CH_3 \cdot C = C \cdot CN$ / $HN \cdot N : N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 2-Äthyl-5-methyl-4-cyan-1.2.3-triazol aus Diazoäthan und Dicyan in Äther bei —10° (PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **16** II, 238, 324; *G.* **38** I, 91). — Krystalle (aus Benzol). F: 84°. Kp_{30}: ca. 160°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Beim Behandeln mit 40%iger Kalilauge oder besser mit 25%iger Schwefelsäure erhält man 5-Methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4). — $AgC_4H_3N_4$. Lichtbeständiges Pulver, das beim Erhitzen entflammt.

2-Äthyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-Äthyl-C-methyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_6H_9O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C \text{———} C \cdot CO_2H$ / $N \cdot N(C_2H_5) \cdot N$. *B.* Aus 2-Äthyl-5-methyl-4-cyan-1.2.3-triazol beim Erwärmen mit 25%iger Schwefelsäure (PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **16** II, 327; *G.* **38** I, 94). — Nadeln (aus Benzol). F: 131°. Destilliert unzersetzt im Vakuum. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — $Ca(C_6H_8O_2N_3)_2$ (bei 120°). Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitril, N-Äthyl-C-methyl-C-cyan-osotriazol $C_6H_8N_4$ = $CH_3 \cdot C \text{———} C \cdot CN$ / $N \cdot N(C_2H_5) \cdot N$. *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine konzentrierte ätherische Lösung von Diazoäthan unter starker Kühlung (PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **16** II, 326; *G.* **38** I, 94). Aus 5-Methyl-4-cyan-1.2.3-triazol durch Einw. von Diazoäthan (P., A.). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{28}: 105°. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol, nicht mischbar mit Wasser.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_{10}H_9O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C = C \cdot CO_2H$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N : N$. *B.* Aus Acetessigester und Phenylazid bei vorsichtigem Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung und Kochen des entstandenen Reaktionsprodukts mit Natronlauge (DIMROTH, *B.* **35**, 1031; *A.* **335**, 112 Anm.). Durch vorsichtiges Erwärmen von Phenylazid mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des entstandenen Nitrils (braune Krystalle) mit verd. Alkalilauge (v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 532; *C.* **1908** II, 594). — Nadeln mit 0,5 H_2O (aus Wasser), Spieße (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 111° (v. M.), wasserfrei bei 148° (D.), 146° (v. M.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D.). — Liefert beim Erhitzen auf 160° 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol (D.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedender verdünnter Natronlauge 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (D.). — $NH_4C_{10}H_8O_2N_3$. Krystallkrusten (aus Alkohol) (D.). — $KC_{10}H_8O_2N_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; schwer löslich in konz. Kalilauge (D.). — $Cu(C_{10}H_8O_2N_3)_2$. Blaue Prismen. Schwer löslich in Wasser (D.).

2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-Phenyl-C-methyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_{10}H_9O_2N_3$ = $CH_3 \cdot C \text{———} C \cdot CO_2H$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Man kondensiert N-Methyl-N-phenyl-hydrazin mit Isonitrosoacetessigester (Bd. III, S. 744), kocht das entstandene α-Isonitroso-acetessigsäureäthylester-methylphenylhydrazon (gelbes Krystallpulver; F: 77—80°) mit Acetanhydrid und verseift das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Natronlauge (BALTZER, v. PECHMANN, *A.* **262**, 310). Beim Erhitzen von α-Oximino-β-phenylhydrazono-buttersäure-anilid (Bd. XV, S. 363) mit starker Kalilauge auf 140—150° (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1177). Aus 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol durch Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung (B., v. P., *A.* **262**, 308). Aus 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid durch Überführung in das Nitril nach SANDMEYER und Kochen des Nitrils mit methylalkoholischer Kalilauge (JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1287; Dissertation [Zürich 1894], S. 26, 46). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 202° (KN., R.), 198° (B., v. P.). Sublimiert unzersetzt (KN., R.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (KN., R.; B., v. P.). — $AgC_{10}H_8O_2N_3$. Weißer Niederschlag (B., v. P.).

2-[4-Chlor-phenyl]-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-[4-Chlor-phenyl]-C-methyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ = $CH_3 \cdot C \text{———} C \cdot CO_2H$ / $N \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot N$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dimethyl-

1.2.3-triazol mit Chromessigsäure (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 170; *G.* **28** I, 184; **29** I, 280). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 240—242° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N : N \end{matrix}$. *B.* Aus der Säure (S. 282) beim Behandeln mit Methanol + Salzsäure (DIMROTH, *B.* **35**, 1033). — Blättchen (aus Methanol). F: 73—74°.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N : N \end{matrix}$. *B.* Aus der Säure (S. 282) beim Behandeln mit Alkohol + Salzsäure (DIMROTH, *B.* **35**, 1033). Durch Kondensation von Acetessigester mit Phenylazid in Natriumäthylat-Lösung in der Kälte (D.). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 60°.

2-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-oxyd $C_{10}H_9O_3N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ O : N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N : O \end{matrix}$ bezw. $O\langle\begin{matrix} C(CH_3) \text{——} C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N{>}O \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol-1(bezw. 1.5)-oxyd (S. 27) bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (PONZIO, *J. pr.* [2] **57**, 168; *G.* **28** I, 181). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Wasser und kaltem Alkohol.

1-Oxy-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), 5-Methyl-azimidol-carbonsäure-(4) $C_4H_5O_3N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CO_2H \\ HO\cdot N\cdot N : N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Verseifen mit heißer Natronlauge (WOLFF, *A.* **325**, 164). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Verfärbt sich etwas bei 200° und zersetzt sich unter Bräunung und Gasentwicklung bei 205°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. — Verhält sich bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator wie eine zweibasische Säure. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Durch Oxydation mit Permanganat in heißer alkoholischer Lösung erhält man 1-Oxy-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5). — $Ag_2C_4H_3O_3N_3$. Weißer Niederschlag.

2-Oxy-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), N-Oxy-C-methyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_4H_5O_3N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ N\cdot N(OH)\cdot N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. H. EULER, A. EULER, *B.* **37**, 49. — *B.* Aus 1.2-Dioxy-4-methyl-Δ^3-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(5)-äthylester beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110—120° (EU., EU., *B.* **36**, 4256; **37**, 49). — Prismen (aus Äther). F: 184—185°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $6{,}1\times10^{-3}$. Reagiert gegenüber Methylorange einbasisch, gegenüber Lackmus zweibasisch. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. — $BaC_4H_3O_3N_3 + H_2O$. Nadeln.

1-Oxy-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester, 5-Methyl-azimidol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_6H_9O_3N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot N\cdot N : N \end{matrix}$. *B.* Aus Diazoacetessigester (Syst. No. 4585) und wäßrig-alkoholischer Hydroxylamin-Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **325**, 163). — Prismen (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und heißem Wasser, schwer in Äther; löslich in konz. Salzsäure. — Bei der Einw. von heißer Natronlauge erhält man die entsprechende Säure. — Färbt sich mit Ferrichlorid-Lösung rot.

1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_4H_6O_2N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CO_2H \\ H_2N\cdot N\cdot N : N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) oder 1-Ureido-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3616, 3615). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim Erhitzen auf 190° in Kohlendioxyd und 1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze. Gibt mit heißer Acetaldehyd-Lösung ein in Nadeln krystallisierendes Kondensationsprodukt [F: 153° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Wasser]. Mit Benzaldehyd erhält man 1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4).

1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung (WOLFF, *A.* **325**, 158). — Nadeln oder Blätter mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 162°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser und Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 190° 1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol.

1-Methylanilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus Diazoacetessigester (Syst. No. 4585) durch Erwärmen mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad und Verseifung des entstandenen öligen Esters mit Natronlauge (WOLFF, *A.* **325**, 159). — Nadeln oder Tafeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 125°, wasserfrei bei 148°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Beim Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht der ölige Äthylester.

1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot CH:N\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus 1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) durch Einw. von Benzaldehyd (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3616, 3617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen auf 170—200° 1-Benzalamino-5-methyl-1.2.3-triazol. Wird von heißer Salzsäure oder Soda-Lösung in 1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) und Benzaldehyd gespalten. — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

1-Ureido-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_5H_7O_3N_5$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit Natronlauge (WOLFF, *A.* **325**, 161). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205° unter Gasentwicklung und Bräunung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohl und Äther. — Silbersalz. Gallertartiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

1-Anilino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Neben 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 328) aus Diazoacetessigester (Syst. No. 4585) und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **325**, 157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Wasser und Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kaliumdichromat erst violett, dann braun.

1-Ureido-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_7H_{11}O_3N_5$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot N:N\end{array}$. *B.* Aus Diazoacetessigester (Syst. No. 4585) und Semicarbazid-hydrochlorid beim Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 161). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 201° (W.). Leicht löslich in Kaliumcarbonat-Lösung (W.). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 1-Amino-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (W., HALL, *B.* **36**, 3615). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 1-Ureido-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (W.).

2. ***5 (bezw. 3)-Methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_4H_5O_2N_3$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_2N_3$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391. — *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-1.2.4-triazol durch Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung bei 60—70° (BA., DE GR., *B.* **26**, 2393). Beim Kochen des Nitrils (S. 285) mit alkoh. Kalilauge (BLADIN, *B.* **18**, 1547). — Nadeln (aus Wasser). F: 177—177,5° (Zers.) BA., DE GR.), 176—177° (Zers.) (BL., *B.* **18**, 1547; **19**, 2599). Leicht löslich in warmem Wasser) und Alkohol, schwer in Äther (BL., *B.* **18**, 1547). — Liefert beim Erhitzen auf 170° N-Phenyl-N'-cyan-acetamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 192) und 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol (PELLIZZARI, *G.* **41** II [1911], 98; vgl. BL., *B.* **18**, 1547; **19**, 2602; BA., DE GR., *B.* **26**, 2394; BA.,

B. **44** [1911], 3564). Bei der Oxydation mit Permanganat in Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der 1-Phenyl-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5), das beim Behandeln mit heißer Salzsäure in 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) übergeht (Bl., *B.* **23**, 1811, 1812; Ba., de Gr., *B.* **26**, 2395). — $C_{10}H_9O_2N_3 + HCl$. Tafeln (aus Salzsäure). Verliert bei 110° Chlorwasserstoff (Bl., *B.* **19**, 2601). — $AgC_{10}H_8O_2N_3 + 1{,}5H_2O$. Glasglänzende Nadeln. Gibt bei 125° das Krystallwasser ab (Bl., *B.* **19**, 2600; Ba., de Gr., *B.* **26**, 2393). Sehr schwer löslich in Wasser (Bl.). Färbt sich am Sonnenlicht braunviolett (Bl.). — $Cu(C_{10}H_8O_2N_3)_2 + 1{,}5H_2O$ (Bl., *B.* **19**, 2600; Ba., de Gr., *B.* **26**, 2393). Hellblaue Blätter oder mikrokrystalline Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (Bl.). Gibt bei 135—150° das Krystallwasser ab (Bl.). — $Pb(C_{10}H_8O_2N_3)_2 + 2{,}5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (Bl., *B.* **19**, 2600). Gibt bei 125° das Krystallwasser ab und schmilzt bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (Bladin, *B.* **25**, 743 Anm. 1; Bamberger, de Gruyter, *B.* **26**, 2394). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Eisessig). F: 185° (Ba., de Gr.), 184,5° (Zers.) (Bl.). Leicht löslich in Eisessig (Bl.).

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—105,5° (Bladin, *B.* **25**, 176 Anm. 1). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Wasser.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) beim Kochen mit Äthyljodid (Bladin, *B.* **19**, 2600). — Hellgelbes, dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amid $C_{10}H_{10}ON_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 14-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (Bladin, *B.* **19**, 2601). Beim Erwärmen einer Mischung aus 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-nitril, 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung und etwas Kalilauge in alkoh. Lösung auf ca. 80° (Bl.). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 170°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Beim Kochen mit Kalilauge erhält man die entsprechende Säure.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{10}H_8N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Bamberger, de Gruyter, *B.* **26**, 2391. — *B.* Aus Imino-phenylhydrazino-acetonitril (Bd. XV, S. 266) beim Kochen mit Acetanhydrid (Bladin, *B.* **18**, 1545) oder beim Erwärmen mit Brenztraubensäure in Alkohol (Bl., *B.* **19**, 2599) sowie, neben anderen Produkten, bei kurzem Kochen mit Acetessigester (Bl., *B.* **25**, 190). Durch Oxydation einer alkoh. Lösung von Phenylhydrazono-äthylidenamino-acetonitril mit Silbernitrat-Lösung oder warmer alkoholischer Ferrichlorid-Lösung (Bl., *B.* **25**, 185). — Prismen (aus Alkohol). F: 108—108,5° (Bl.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Bl.). — Die Lösung in Alkohol liefert beim Erwärmen mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung und etwas Kalilauge auf ca. 80° 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amid (Bl., *B.* **19**, 2601). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische, wäßrig-alkoholische Lösung des Nitrils in der Wärme erhält man 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-thiocarbonsäure-(3)-amid (Bl., *B.* **25**, 178 Anm. 1).

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amidoxim $C_{10}H_{11}ON_5$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit 1 Mol Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 50—70° (Bladin, *B.* **19**, 2602). — Blättchen (aus Alkohol). F: 208—210° (Zers.) (Bl., *B.* **19**, 2602). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkalilaugen und Säuren, unlöslich in Ammoniak (Bl., *B.* **19**, 2602). — Gibt mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung eine tiefrote Färbung (Bl., *B.* **22**, 1749). — $C_{10}H_{11}ON_5 + HCl$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (Bl., *B.* **22**, 1749). — $2C_{10}H_{11}ON_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, krystallinische Masse. F: 200—201° (Zers.) (Bl., *B.* **22**, 1749). Ziemlich leicht löslich in Salzsäure.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amidoximacetat $C_{12}H_{13}O_2N_5$ =
$CH_3\cdot C\!=\!\!=N$
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid (Bladin, *B.* **19**, 2602; **22**, 1750). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser und Äther; löslich in Säuren. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge das Amidoxim zurück.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amidoximbenzoat $C_{17}H_{15}O_2N_5$ =
$CH_3\cdot C\!=\!\!=N$
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Amidoxims mit Benzoylchlorid (Bladin, *B.* **22**, 1751). — Tafeln (aus Alkohol). F: 183° bis 183,5° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Kalilauge. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht unter Wasserabspaltung die Verbindung
$CH_3\cdot C\!=\!\!=N \quad N\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\!-\!\!-\!C\!-\!\!-\!N$ (Syst. No. 4719).

1-[4-Amino-phenyl]-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C\!=\!\!=N$
$H_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (Bladin, *B.* **25**, 743 Anm. 1). — Krystalle mit $1H_2O$. F: 196—196,5° (Zers.). Leicht löslich in Ammoniak und kalter Salzsäure.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-thiocarbonsäure-(3)-amid $C_{10}H_{10}N_4S$ =
$CH_3\cdot C\!=\!\!=N$
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische, wäßrig-alkoholische Lösung von 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-nitril in der Wärme (Bladin, *B.* **25**, 178 Anm. 1). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. Carbonsäuren $C_5H_7O_2N_3$.

1. ***5 (bezw. 4)-Äthyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)*** $C_5H_7O_2N_3$ =
$C_2H_5\cdot C\!=\!\!=C\cdot CO_2H$
$HN\cdot N{:}N$ bezw. desmotrope Formen.

5 (bezw. 4)-[α.α.β.β-Tetrachlor-äthyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)
$C_5H_3O_2N_3Cl_4$ = $CHCl_2\cdot CCl_2\cdot C = C\cdot CO_2H$
$HN\cdot N{:}N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5-[α.β-Dichlor-vinyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) in Eisessig (Zincke, *A.* **311**, 328). Aus [5-(α.α.β.β-Tetrachlor-äthyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure durch Einw. von Chlorkalk (Z., *A.* **311**, 329; vgl. Z., *A.* **312**, 337). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Salpetersäure) oder wasserfreie Nadeln (aus Äther + Benzol). Schmilzt wasserfrei bei 183° (Z., *A.* **311**, 328).

2. ***5 (bezw. 3)-Äthyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_5H_7O_2N_3$ =
$C_2H_5\cdot C\!=\!\!=N$
$HN\cdot N{:}C\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-äthyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot C\!=\!\!=N$
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2H$.
Zur Konstitution vgl. Bamberger, de Gruyter, *B.* **26**, 2391. — *B.* Aus dem Nitril (S. 287) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Bladin, *B.* **25**, 175). — Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser oder Alkohol), wasserfreie Krystalle (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 122—123°, wasserfrei bei 144—145° (Zers.) (Bl.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Benzol; leicht löslich in siedender Salzsäure (Bl.). — $C_{11}H_{11}O_2N_3+HCl$. Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt (Bl.). — $Cu(C_{11}H_{10}O_2N_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Blaugrüne Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 120°.

Amid $C_{11}H_{12}ON_4$ = $C_2H_5\cdot C\!=\!\!=N$
$C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung des Nitrils (S. 287) mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in Gegenwart von wenig Kalilauge (Bladin, *B.* **25**, 177). — Prismen (aus Alkohol). F: 152—152,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge die entsprechende Säure.

Nitril, 1-Phenyl-5-äthyl-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{11}H_{10}N_4 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391. — *B.* Aus Imino-phenylhydrazino-acetonitril (Bd. XV, S. 266) beim Kochen mit Propionsäureanhydrid (BLADIN, *B.* **18**, 1548). — Krystalle. F: 37,5—38° (BL.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser (BL.).

Thioamid $C_{11}H_{12}N_4S = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung des Nitrils (s. o.) in Gegenwart von Ammoniak (BLADIN, *B.* **25**, 177). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149,5—150°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

4. Carbonsäuren $C_6H_9O_2N_3$.

1. ***5 (bezw. 3) - Propyl - 1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_6H_9O_2N_3 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1 - Phenyl - 5 - propyl - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391. — *B.* Aus Imino-phenylhydrazino-acetonitril (Bd. XV, S. 266) und Buttersäureanhydrid beim Kochen und Verseifen des entstandenen Nitrils mit siedender alkoholischer Kalilauge (BLADIN, *B.* **25**, 178). — Würfelförmige Krystalle (aus verd. Alkohol) oder Prismen (aus Benzol). F: 160,5—161° (Zers.) (BL.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Wasser (BL.). — $Cu(C_{12}H_{12}O_2N_3)_2 + 0,5H_2O$. Hellblaue, mikroskopische Nadeln (BL.). Verliert das Krystallwasser bei 170°.

Amid $C_{12}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Methyl- oder Äthylester bei 24-stündigem Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BLADIN, *B.* **25**, 180). — Prismen (aus Benzol). F: 122—122,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, löslich in Wasser.

Thioamid $C_{12}H_{14}N_4S = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Aus Imino-phenylhydrazino-acetonitril (Bd. XV, S. 266) beim Kochen mit Propionsäureanhydrid und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des entstandenen Nitrils in heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BLADIN, *B.* **25**, 180). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 130—130,5°. Leicht löslich in Benzol.

2. ***5 (bezw. 3)-Isopropyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_6H_9O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1 - Phenyl - 5 - isopropyl - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391; WIDMAN, *B.* **27**, 1965. — *B.* Aus dem Nitril (S. 288) beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (W., *B.* **27**, 1966; vgl. BLADIN, *B.* **25**, 181). — Krystallbenzolhaltige Blätter (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei ca. 112°, benzolfrei bei 153° (Zers.) (W.). — $Cu(C_{12}H_{12}O_2N_3)_2 + 2,5H_2O$. Himmelblaue Nadeln (BL.). Schwer löslich in Wasser. Wird beim Erhitzen auf 170° wasserfrei und beginnt bei 185° sich zu zersetzen.

Methylester $C_{13}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure bei Einw. von Methyljodid (BLADIN, *B.* **25**, 181). — Krystalldrusen (aus Benzol + Ligroin). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Amid $C_{12}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Aus dem Nitril (S. 288) durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Kalilauge bei 80° (WIDMAN, *B.* **27**, 1966). — Pyramiden (aus verd. Alkohol). F: 145—146°.

Nitril, 1-Phenyl-5-isopropyl-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{12}H_{12}N_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN\end{matrix}$. *B.* Aus Imino-[β-isobutyryl-β-phenyl-hydrazino]-acetonitril (Bd. XV, S. 269) beim Eindampfen der wäßrig-alkoholischen Lösung in Gegenwart von etwas Salzsäure (WIDMAN, *B.* 27, 1965). — Tafeln oder Blättchen (aus Äther, Petroläther oder verd. Alkohol). F: 76° bis 77°. Leicht löslich in Alkohol. — Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge erhält man die entsprechende Säure (S. 287).

Thioamid $C_{12}H_{14}N_4S = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische, wäßrig-alkoholische Lösung von 1-Phenyl-5-isopropyl-3-cyan-1.2.4-triazol (s. o.) (BLADIN, *B.* 25, 182). — Gelbe Prismen (aus Benzol) oder Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 147—148°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

5. **5 (bezw. 3)-n-Hexyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)** $C_9H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-n-hexyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{19}O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* 26, 2391. — *B.* Man versetzt eine warme alkoholische Lösung von Imino-phenylhydrazino-acetonitril (Bd. XV, S. 266) mit 1 Mol Önanthol und wenig Salzsäure, kocht das entstandene braune Öl mit alkoh. Ferrichlorid-Lösung und verseift das Nitril (dunkles Öl) mit siedender alkoholischer Kalilauge (BLADIN, *B.* 25, 186). — Silberglänzende Blätter (aus Wasser). F: 126° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. — $C_{15}H_{19}O_2N_3 + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $Cu(C_{15}H_{18}O_2N_3)_2 + H_2O$. Hellblauer, krystallinischer Niederschlag.

Amid $C_{15}H_{20}ON_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Äthylester bei 18-stdg. Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BLADIN, *B.* 25, 187). — Blättchen mit 0,5(?) C_6H_6 (aus Benzol). Schmilzt benzolfrei bei 82—82,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Thioamid $C_{15}H_{20}N_4S = \begin{matrix}CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heiße, ammoniakalische, wäßrig-alkoholische Lösung des Nitrils (s. o. bei der Säure) (BLADIN, *B.* 25, 188). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N_3$.

1. **5 (bezw. 4)-Vinyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)** $C_5H_5O_2N_3 = \begin{matrix}CH_2:CH\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

5 (bezw. 4)-[α.β-Dichlor-vinyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) $C_5H_3O_2N_3Cl_2 = \begin{matrix}CHCl:CCl\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [5-(α.β-Dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure (S. 313) oder aus der Verbindung $C_6H_3O_3N_3Cl_2$ (S. 158) bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit alkal. Chlorkalk-Lösung (ZINCKE, *A.* 311, 325). — Nadeln (aus verd. Salzsäure oder Salpetersäure oder aus Äther + Benzol). F: 204—205° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Leicht löslich in heißen verdünnten Säuren sowie in Alkalilaugen und Natriumacetat-Lösung. — Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen für sich oder mit konz. Schwefelsäure. Permanganat oxydiert zu 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) (S. 297). Bei Einw. von Chlor in Eisessig entsteht 5-[α.α.β.β-Tetrachlor-äthyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (S. 286). Liefert beim Behandeln mit Silbernitrat-Lösung ein Gemisch von Mono- und Disilbersalz.

2. Carbonsäuren $C_6H_7O_2N_3$.

1. ***[4 (bezw. 5)-Vinyl-1.2.3-triazolyl-(5 bezw. 4)]-essigsäure*** $C_6H_7O_2N_3$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH{:}CH_2$ / $HN\cdot N{:}N$ bezw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C{-\!-}C\cdot CH{:}CH_2$ / $N\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form.

[2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichloressigsäure $C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$ = $HO_2C\cdot CCl_2\cdot C{-\!-}C\cdot CCl{:}CHCl$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 157) mit 5%iger Natronlauge (ZINCKE, *A.* **370**, 313). — Nadeln (aus Benzin). F: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und heißem Benzol, schwerer in Eisessig. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Wasser [2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure (S. 313).

Methylester $C_{13}H_9O_2N_3Cl_4$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CCl_2\cdot C{-\!-}C\cdot CCl{:}CHCl$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, *A.* **370**, 313). — Nadeln (aus Methanol). F: 67—68°. Leicht löslich in Methanol und Benzol.

2. ***Derivate der [5-Vinyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-essigsäure*** $C_6H_7O_2N_3$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH{:}CH_2$ / $N{:}N\cdot NH$ (vgl. a. No. 1) ***oder der β-[4-Methyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-acrylsäure*** $C_6H_7O_2N_3$ = $HO_2C\cdot CH{:}CH\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $HN\cdot N{:}N$.

[1-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichloressigsäure $C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$ = $HO_2C\cdot CCl_2\cdot C{=\!=}C\cdot CCl{:}CHCl$ / $N{:}N\cdot N\cdot C_6H_5$ oder α.β-Dichlor-β-[1-phenyl-4-dichlormethyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-acrylsäure $C_{12}H_7O_2N_3Cl_4$ = $HO_2C\cdot CCl{:}CCl\cdot C{=\!=}C\cdot CHCl_2$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 157) beim Behandeln mit kalter 50%iger Natronlauge oder mit Chlorkalk in warmer wäßrig-alkoholischer Lösung (ZINCKE, *A.* **313**, 267, 289). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser, Äther und Benzin. — Verliert beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Kohlendioxyd unter Bildung von 1-Phenyl-4-dichlormethyl-5-[α.β-dichlor-vinyl]-1.2.3-triazol (S. 36). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (S. 298). — Natriumsalz. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{13}H_9O_2N_3Cl_4 = C_{11}H_6N_3Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, *A.* **313**, 291). — Nadeln. F: 124°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N_3$.

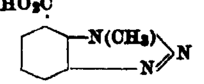
1. Carbonsäuren $C_7H_5O_2N_3$.

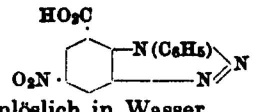
1. ***Benztriazol-carbonsäure-(4 bezw. 7)*** $C_7H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Diamino-benzoesäure mit Natriumnitrit und Salzsäure (GRIESS,

I. (HO_2C; Benzolring mit —N=, —NH— > N) II. (HO_2C; Benzolring mit =N, =N > NH) III. (HO_2C; Benzolring mit —NH—, —N= > N)

B. **2**, 436; **5**, 201; *J. pr.* [2] **5**, 239). Aus salzsaurer 2.3-Diamino-benzoesäure und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (GR., *B.* **15**, 2199). — Krystallwasserhaltige Nadeln. In kochendem Wasser etwas leichter löslich als Benztriazol-carbonsäure-(5). — $Ba(C_7H_4O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-benztriazol-carbonsäure-(7) $C_8H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-2-methylamino-benzoesäure beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (KELLER, *Ar.* **246**, 36). — Rötliches Krystallpulver. F: 266°.





1-Phenyl-5-nitro-benztriazol-carbonsäure-(7) $C_{13}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (ULLMANN, *A.* **366**, 84). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Xylol bei 273°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2. ***Benztriazol-carbonsäure-(5bezw. 6)*** $C_7H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Aus salzsaurer 3.4-Diamino-benzoesäure in wäßr. Lösung beim Behandeln mit Natrium-

I. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>N$ II. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{=N}_{=N}>NH$ III. $HO_2C\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>N$

nitrit (GRIESS, *B.* **2**, 436; **5**, 201; *J. pr.* [2] **5**, 239; ZINCKE, *A.* **291**, 336) oder mit p-Diazo-benzolsulfonsäure (G., *B.* **15**, 2198). Beim Kochen von 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure oder von 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure mit konz. Kalilauge (G., *B.* **15**, 1880). Neben 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) bei der Oxydation von 5-Methyl-benztriazol (S. 58) mit alkal. Permanganat-Lösung (BLADIN, *B.* **26**, 545, 2736). Aus 1-Aminoformyl-benztriazol-carbonsäure-(5) oder aus 1-Aminoformyl-benztriazol-carbonsäure-(6) beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig oder beim Lösen in kaltem Ammoniak, Natronlauge oder Soda-Lösung (G., *B.* **15**, 1882; Z., *A.* **291**, 313, 329, 336, 340). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser), Blättchen mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., *A.* **291**, 337; B.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (G., *J. pr.* [2] **5**, 239), ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Äther und Aceton, unlöslich in Benzol (Z., *A.* **291**, 337). — Wird beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure nicht verändert (G., *B.* **2**, 436). Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entsteht 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Z., *A.* **291**, 341). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Z., *A.* **291**, 338). — $NaC_7H_4O_2N_3 + \frac{1}{2}CH_4O$. Krystallkörner (aus Methanol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, schwer löslich in Alkohol (Z., *A.* **291**, 337). — $Ca(C_7H_4O_2N_3)_2 + 4H_2O$. Warzen (B.). — $Ba(C_7H_4O_2N_3)_2$. Krystallkörner mit $4H_2O$ (im Vakuum getrocknet) (Z.), Nadeln mit $7H_2O$ (B.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (Z.).

Methylester $C_8H_7O_2N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>N$. *B.* Beim Behandeln von Benztriazol-carbonsäure-(5) mit methylalkoholischer Salzsäure (ZINCKE, *A.* **291**, 338). — Tafeln (aus Methanol). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, sehr schwer in Äther, Benzol und Benzin.

N-Methyl-[benztriazol-carbonsäure-(5 bezw. 6)] $C_8H_7O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_3N_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-5-carboxy-benztriazoliumchlorid (ZINCKE, *A.* **291**, 339). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 270°. Löslich in Alkohol, Methanol und Eisessig, schwerer löslich in Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Benzin.

1.3-Dimethyl-5-carboxy-benztriazoliumhydroxyd $C_9H_{11}O_3N_3 = HO_2C\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}>N$. *B.* Das (nicht näher beschriebene) Jodid entsteht beim Erhitzen von Benztriazol-carbonsäure-(5) mit Methyljodid und Methanol (ZINCKE, *A.* **291**, 338, 339). — Chlorid $C_9H_{10}O_2N_3\cdot Cl$. Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 238° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Methanol. — $2C_9H_{10}O_2N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen und Würfel.

Betain $C_9H_9O_2N_3 = \overset{-}{O}\cdot CO\cdot C_6H_3<^{\overset{+}{N}(CH_3)}_{N(CH_3)}>N$. *B.* Beim Schütteln von 1.3-Dimethyl-5-carboxy-benztriazoliumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung (ZINCKE, *A.* **291**, 339). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 247°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther und Benzin.

1-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5) $C_{13}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-anilino-benzoesäure mit Isoamylnitrit und etwas konz. Salzsäure in Alkohol (SCHÖPFF, *B.* **22**, 3287). — Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 272° (SCH.). — Liefert beim Destillieren mit Calciumoxyd unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff Carbazol (ULLMANN, *B.* **31**, 1697; *A.* **332**, 84).

$HO_2C\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>N$

2-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5) $C_{13}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters des 2-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5)-3-oxyds (S. 291) mit Zinnchlorür und heißer konzentrierter Salzsäure und Verseifen des entstandenen Esters mit heißer wäßrig-alkoholischer Kalilauge (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 189, 190). — Sublimiert in Nadeln. F: 232°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

$HO_2C\cdot C_6H_3<^{=N}_{=N}>N\cdot C_6H_5$

Äthylester $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3N_3 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 189). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton.

2-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5)-3-oxyd $C_{13}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure-äthylester mit 2 Mol rohem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad und Verseifen des entstandenen Esters mit heißer alkoholisch-wäßriger Kalilauge (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 186). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. — $KC_{13}H_8O_3N_3$. Krystalle (aus Alkohol).

$HO_2C \cdot C_6H_3 <_{N}^{N(:O)}> N \cdot C_6H_5$

Äthylester $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 <_{N}^{N(:O)}> N \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 186). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig; unlöslich in Salzsäure.

Hydrazid $C_{13}H_{11}O_2N_5 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3 <_{N}^{N(:O)}> N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit 50%igem Hydrazinhydrat (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 187). — Gallertartige Flocken (aus Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol oder Aceton). F: 220°.

Azid $C_{13}H_8O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot C_6H_3 <_{N}^{N(:O)}> N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Hydrazid beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 188). Beim Kochen von 2-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester mit 50%igem Hydrazinhydrat und Behandeln des entstandenen Hydrazids mit Natriumnitrit und Essigsäure (W., P., *B.* **39**, 186, 191). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 140°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 2-Phenyl-5-carbäthoxyamino-benztriazol-3-oxyd (S. 526).

1-o-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-o-toluidino-benzoesäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (ULLMANN, *A.* **332**, 86; DELÉTRA, U., *C.* **1904** I, 1569). — Krystalle (aus Toluol). F: 204,5°. Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in heißem Eisessig, Äther, Alkohol und siedendem Benzol. — Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd 1-Methyl-carbazol und wenig Acridin.

$HO_2C \cdot C_6H_3 <_{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}^{N}> N$

1-p-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-p-toluidino-benzoesäure beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (ULLMANN, *A.* **332**, 88; DELÉTRA, U., *C.* **1904** I, 1569) oder mit Isoamylnitrit und etwas konz. Salzsäure in absol. Alkohol (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 267° (U.; D., U.), 271° (H.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin, löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, Xylol und Nitrobenzol (D., U.). — Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd 3-Methyl-carbazol (U.; D., U.).

$HO_2C \cdot C_6H_3 <_{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}^{N}> N$

Nitroderivat $C_{14}H_{10}O_4N_4 = C_{14}H_{10}O_2N_3(NO_2)$. *B.* Beim Auflösen von 1-p-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) in rauchender Salpetersäure (HEIDENSLEBEN, *B.* **23**, 3455). — Gelbliches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 253°.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-benztriazol-carbonsäure-(5) $C_{15}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (ULLMANN, *A.* **332**, 91; DELÉTRA, U., *C.* **1904** I, 1570). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: 230°. Schwer löslich in siedendem Wasser und Ligroin, löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. — Bei der Destillation mit Calciumoxyd entstehen 1.3-Dimethyl-carbazol und 2-Methyl-acridin.

$HO_2C \cdot C_6H_3 <_{N[C_6H_3(CH_3)_2]}^{N}> N$

N-Acetyl-[benztriazol-carbonsäure-(5 bezw. 6)] $C_9H_7O_3N_3 = HO_2C \cdot C_6H_3N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benztriazol-carbonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *A.* **291**, 340). — Nadeln (aus Alkohol), Körner (aus Eisessig). F: 232° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther und Benzin.

Benztriazol-dicarbonsäure-(1.5)-amid-(1), 1-Aminoformyl-benztriazol-carbonsäure-(5) $C_8H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-ureido-benzoesäure mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **291**, 313, 335; vgl. GRIESS, *B.* **15**, 1881). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt nicht bis 270° (Z.). Leichter löslich in Wasser, Alkohol und Methanol als die nachfolgende Verbindung (Z.). — Liefert beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig oder beim Auflösen in kaltem Ammoniak, Natronlauge oder Soda-Lösung Benztriazol-carbonsäure-(5) (Z.).

$HO_2C \cdot C_6H_3 <_{N(CO \cdot NH_2)}^{N}> N$

Benztriazol-dicarbonsäure-(1.6)-amid-(1), 1-Aminoformyl-benztriazol-carbonsäure-(6) $C_8H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-3-ureido-benzoesäure mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **291**, 313, 329; vgl. GRIESS, *B.* **15**, 1881). — Amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 270° (Z.). Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin, schwer löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, leichter in Eisessig (Z.). — Liefert beim Kochen mit Alkohol, Methanol, Aceton oder Eisessig oder beim Auflösen in kaltem Ammoniak, Alkalilauge oder Soda-Lösung Benztriazol-carbonsäure-(5) (Z.).

7(bezw. 4)-Nitro-benztriazol-carbonsäure-(5 bezw. 6) $C_7H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 5-Nitro-3.4-diamino-benzoesäure (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* **128**, 176; vgl. LINDEMANN, KRAUSE, *J. pr.* [2] **115** [1927], 256, 262). — Krystalle (aus Alkohol). F: 300° (Zers.) (L., KR.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in siedendem Nitrobenzol (L., KR.). Leicht löslich in verd. Alkalilauge (L., KR.). — Einw. von Ammoniak: KE., B.

3. *2.3-Diaza-pyrrocolin-carbonsäure-(6), 2.3-Diaza-indolizin-carbonsäure-(6)* („Benztriazolcarbonsäure") $C_7H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Hydrazino-pyridin-carbonsäure-(3) mit der 7—8-fachen Menge Ameisensäure (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1114). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schmilzt oberhalb 340°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Bildet mit Basen, nicht aber mit Säuren Salze. — Wird von alkal. Permanganat-Lösung zu 1.2.4-Triazol oxydiert.

2. Carbonsäuren $C_8H_7O_2N_3$.

1. *7(bezw. 4)-Methyl-benztriazol-carbonsäure-(4 bezw. 7)* $C_8H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Diamino-4-methyl-benzoesäure mit Natriumnitrit und Salzsäure (CLAUS, BEYSEN, *A.* **266**, 228). — Nadeln (aus Wasser). F: 295° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol. — $Ca(C_8H_6O_2N_3)_2+2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_6O_2N_3)_2+3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

2. *5(bezw. 3)-α-Pyrryl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)* $C_8H_7O_2N_3$ = HC——CH HC——C·CO₂H / HC·NH·C——C·NH·N bezw. HC——CH HC=C·CO₂H / HC·NH·C——C:N·NH.

1-Phenyl-5-α-pyrryl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = HC——CH HC——C·CO₂H / HC·NH·C——C·N(C₆H₅)·N. Zur Konstitution vgl. SALVATORI, *G.* **21** II, 290. — *B.* Beim Erwärmen von [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester (Bd. XXII, S. 335) mit Phenylhydrazin und Eisessig auf dem Wasserbad und Verseifen des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (ANGELI, *B.* **23**, 2159; *G.* **20**, 770). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Benzol und Petroläther (A.).

Äthylester $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = HC——CH HC——C·CO₂·C₂H₅ / HC·NH·C——C·N(C₆H₅)·N. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (ANGELI, *B.* **23**, 2160; *G.* **20**, 770). Gibt mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N_3$.

1. Carbonsäuren $C_9H_7O_2N_3$.

1. *5(bezw. 4)-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)* $C_9H_7O_2N_3$ = C₆H₅·C=C·CO₂H / HN·N:N bezw. desmotrope Formen.

1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = C₆H₅·C=C·CO₂H / C₆H₅·N·N:N. *B.* Beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure-äthylester mit Diazobenzolimid (Bd. V, S. 276) in

Äther auf 100° und kurzen Kochen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 393). Beim Erwärmen von Benzoylessigester mit Diazobenzolimid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, *B.* **35**, 4046). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183° (M., L., H.). Scheint auch in einer niedriger schmelzenden Form zu existieren (vgl. D.; D., FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3924), die sich beim Aufbewahren in die bei 183° schmelzende Form umwandelt (D., FESTER, *B.* **43** [1910], 2222 Anm.). Sehr schwer löslich in Äther und heißem Wasser (D.), leichter in Alkohol (M., L., H.). Löslich in konz. Salzsäure; fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus (D.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 170—175° in Kohlendioxyd und 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol (D.). — $NaC_{15}H_{10}O_2N_3 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (D.). — $Cu(C_{15}H_{10}O_2N_3)_2$ (im Vakuum getrocknet). Prismen (M., L., H.). — $Cu(C_{15}H_{10}O_2N_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Hellblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (D.). — $AgC_{15}H_{10}O_2N_3$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., L., H.). — $Ba(C_{15}H_{10}O_2N_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol und heißem Benzol (D.).

Methylester $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 135—136° (DIMROTH, *B.* **35**, 4048).

Äthylester $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* s. bei der freien Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—135° (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 393; DIMROTH, *B.* **35**, 4048). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Ligroin und Äther (D.).

Amid $C_{15}H_{12}ON_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Neben 1.5-Diphenyl-4-cyan-1.2.3-triazol (s. u.) beim Erwärmen von Benzoacetodinitril mit Diazobenzolimid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 533). — Gelbe Blättchen. F: 173°.

Nitril, 1.5-Diphenyl-4-cyan-1.2.3-triazol $C_{15}H_{10}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CN \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* s. o. bei dem Amid. — Nadeln (aus Benzol). F: 242° (v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 533).

Hydrazid $C_{15}H_{13}ON_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester mit Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 125° (DIMROTH, FRISONI, MARSHALL, *B.* **39**, 3924). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—167°. — Liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit in verd. Essigsäure unter Kühlung das entsprechende Azid (F: 111—112°; verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt).

1 - Ureido - 5 - phenyl - 1.2.3 - triazol - carbonsäure - (4) $C_{10}H_9O_3N_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H \\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) beim Behandeln mit Natronlauge (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3615). — Krystallkörner (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei 208° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Äther, heißem Alkohol und Wasser, leichter in siedendem 50%igem Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Diazo-benzoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (Syst. No. 4589) mit salzsaurem Semicarbazid in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3615). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser und Äther. Leicht löslich in Soda-Lösung; fällt aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder unverändert aus.

2. ***5(bezw. 3)-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)*** $C_9H_7O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol (S. 294) mit alkoh. Kalilauge (BLADIN, *B.* **22**, 798). Beim Behandeln von Phenylhydrazono-benzalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 270) mit alkoh. Kalilauge (BL.). — Krystalle mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol) (BL.). Ist bei 100° krystallalkoholfrei (BL.). F: 176° (Zers.) (YOUNG, *Soc.* **67**, 1069). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich

leicht in Äther, fast unlöslich in Wasser (BL.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in geringer Menge 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (BL.; Y.). — $AgC_{15}H_{10}O_2N_3$. Amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (BL.). — $Cu(C_{15}H_{10}O_2N_3)_2$ (bei 120°). Blaugrüner, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (BL.).

Methylester $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (BLADIN, *B.* **22**, 799). — Nadeln (aus Methanol). F: 159°. Leicht löslich in Methanol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{17}H_{15}O_2N_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Analog dem Methylester (BLADIN, *B.* **22**, 800). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{15}H_{12}ON_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol (s. u.) oder von Phenylhydrazono-benzalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 270) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (BLADIN, *B.* **22**, 801). — Blätter (aus Alkohol). F: 195—196°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Nitril, 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{15}H_{10}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CN \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2392. — *B.* Neben Phenylhydrazono-benzalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 270) beim Kochen einer alkoh. Lösung von ω-Phenyl-C-cyan-formamidrazon (Bd. XV, S. 266) mit überschüssigem Benzaldehyd (BLADIN, *B.* **22**, 796). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Phenylhydrazono-benzalamino-acetonitril mit Eisenchlorid (BL., *B.* **22**, 797). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 156—156,5° (BL.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (BL.).

Amidoxim $C_{15}H_{13}ON_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C(NH_2){:}N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda-Lösung (BLADIN, *B.* **22**, 1752). — Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Alkohol). Schmilzt bei 213,5—214° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid die Verbindung $(C_6H_5)_2C_2N_3\cdot C{\lt}\begin{matrix}N\\N\cdot O\end{matrix}{\gt}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4719). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — $C_{15}H_{13}ON_5+HCl$.

Amidoximacetat $C_{17}H_{15}O_2N_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C(NH_2){:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Amidoxims (s. o.) mit Acetanhydrid (BLADIN, *B.* **22**, 1753). — Krystallwasserhaltige (?) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 176—177° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

Amidoximbenzoat $C_{22}H_{17}O_2N_5 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot C(NH_2){:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Amidoxims (s. o.) mit Benzoylchlorid (BLADIN, *B.* **22**, 1754). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 179—179,5° unter Gasentwicklung und Übergang in die Verbindung $(C_6H_5)_2C_2N_3\cdot C{\lt}\begin{matrix}N\\N\cdot O\end{matrix}{\gt}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4719). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Thioamid $C_{15}H_{12}N_4S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CS\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak versetzte wäßrig-alkoholische Lösung von 1.5-Diphenyl-3-cyan-1.2.4-triazol (BLADIN, *B.* **25**, 178). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol C_6H_6. F: 170,5—171,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2. 5(bezw. 3)-β-Phenäthyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)

$C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}N \\ \quad HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-nitril, [1-Phenyl-5-styryl-3-cyan-1.2.4-triazol]-dibromid $C_{17}H_{12}N_4Br_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-styryl-3-cyan-1.2.4-triazol und Brom in Äther (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Verliert leicht Bromwasserstoff.

3. 5(bezw. 3)-[4-Isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)

$C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des Nitrils (s. u.) mit konz. Kalilauge (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 689). — Rhombenähnliche Krystalle mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_{18}H_{16}O_2N_3)_2$ (bei 100°). Amorph, blaugrün. — $AgC_{18}H_{16}O_2N_3 + 2^1/_2H_2O$. Amorph. Etwas löslich in Wasser.

Methylester $C_{19}H_{19}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 691). — Prismen (aus Äther + Gasolin). F: 100,5°.

Äthylester $C_{20}H_{21}O_2N_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 691). — Prismen (aus Alkohol). F: 108,5°.

Amid $C_{18}H_{18}ON_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung des Nitrils (s. u.) mit Wasserstoffperoxyd und etwas Kalilauge (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 692). Beim Kochen des Methyl- oder Äthylesters in Alkohol mit konz. Ammoniak (R.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 148°.

Nitril, 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{18}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylhydrazono-cuminalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 270) mit Eisenchlorid oder Silbernitrat (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 688). — Prismen oder Blätter (aus Alkohol). F: 96,5°.

Amidoxim $C_{18}H_{19}ON_5 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot OH \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (s. o.) und Hydroxylamin (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 693). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186,5°.

Amidoximacetat $C_{20}H_{21}O_2N_5 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Amidoxim und Acetanhydrid unterhalb 35° (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 694). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

Amidoximbenzoat $C_{25}H_{23}O_2N_5 = \begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Amidoxim und Benzoylchlorid bei höchstens 50° (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 695). — Krystalle (aus Chloroform-Alkohol). F: 177°.

Thioamid $C_{18}H_{18}N_4S = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 1-Phenyl-5-[4-isopropyl-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol (S. 295) mit Schwefelwasserstoff (RINMAN, *Öf. Sv.* **1896**, 693). — Goldgelbe Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 170,5°.

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N_3$.

5(bezw. 3)-Styryl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) $C_{11}H_9O_2N_3 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad HN\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) und siedender alkoholischer Kalilauge (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 432). — Tafeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol) oder Nadeln mit $1CH_4O$ (aus Methanol). Schmilzt krystallalkoholfrei bei 178° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in Mineralsäuren. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Benzoesäure und 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3). — $AgC_{17}H_{12}O_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Cu(C_{17}H_{12}O_2N_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Hellblauer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) und Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 433). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

Äthylester $C_{19}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Analog dem Methylester (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 434). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

Amid $C_{17}H_{14}ON_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) und wäßrig-alkoholischem Ammoniak (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 435). — Nadeln. F: 198°.

Nitril, 1-Phenyl-5-styryl-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{17}H_{12}N_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN\end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylhydrazono-cinnamalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 270) mit Eisenchlorid in Alkohol (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 431). Die Oxydation läßt sich vorteilhaft auch mit Kaliumnitrit und Salzsäure ausführen (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Amidoxim $C_{17}H_{15}ON_5 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot OH\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda-Lösung (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 436). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 203—204° unter Gasentwicklung.

Amidoximacetat $C_{19}H_{17}O_2N_5 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim gelinden Erwärmen des Amidoxims (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 436). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 158° unter Gasentwicklung.

Thioamid $C_{17}H_{14}N_4S = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C{=\!=}N \\ \qquad C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Aus dem Nitril (s. o.) und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1891**, 435). — Gelbe Krystalle mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Benzol. F: 182—183°.

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N_3$.

1. **[Indolo-2'.3':2.3-chinoxalin]-carbonsäure-(6 oder 7)**[1], **Indophenazin-carbonsäure-(2 oder 3)** $C_{15}H_9O_2N_3$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen.

I. (Formel: Indolochinoxalin-Gerüst mit NH, N, N und $\cdot CO_2H$) II. (Formel: Indolochinoxalin-Gerüst mit NH, N, N und $\cdot CO_2H$)

B. Beim Erwärmen von 3.4-Diamino-benzoesäure mit Isatin in essigsaurer Lösung (BURACZEWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* **34**, 4013). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. **4.6-Diphenyl-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2)** $C_{16}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2382). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 192° unter Zerfall in 2.4-Diphenyl-1.3.5-triazin und Kohlendioxyd. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $KC_{16}H_{10}O_2N_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

(Formel: Triazinring mit C_6H_5, C_6H_5 und CO_2H)

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_4N_3$.

1.2.3-Triazolidin-dicarbonsäure-(4.5) $C_4H_7O_4N_3 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC & \text{——} & CH\cdot CO_2H \\ HN\cdot & NH & \cdot NH \end{matrix}$

1.3-Diphenyl-1.2.3-triazolidin-dicarbonsäure-(4.5) $C_{16}H_{15}O_4N_3 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC & \text{——} & CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot & NH & \cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 585.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N_3$.

Dicarbonsäuren $C_4H_3O_4N_3$.

1. ***1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_4H_3O_4N_3 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C & = & C\cdot CO_2H \\ HN\cdot & N & :N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO_2C\cdot C & \text{——} & C\cdot CO_2H \\ N\cdot & NH & \cdot N \end{matrix}$. *B.* Neben 4.5.6.7-Tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol bei der Oxydation von 6-Chlor-5-oxy-4.7-dioxo-4.7-dihydro-benztriazol mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, *A.* **311**, 310, 319). Neben Benztriazol-carbonsäure-(5) bei der Oxydation von 5-Methyl-benztriazol mit alkal. Permanganat-Lösung (BLADIN, *B.* **26**, 545, 2736). Bei der Oxydation von Benztriazol-carbonsäure-(5) mit überschüssiger, alkalischer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (Z., *A.* **291**, 341). Bei der Oxydation von 1-[4-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) mit alkal. Permanganat-Lösung (MICHAEL, LUEHN, HIGBEE, *Am.* **20**, 389). Aus 5-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder bei Einw. von verd. Natronlauge (Z., *A.* **311**, 318). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (BL., *B.* **26**, 2737; MORTON, *Öf. Sv.* **1893**, 583). Monoklin (BL., *B.* **26**, 2737; Mo.). Chlorwasserstoff-haltige Blättchen (aus konz. Salzsäure) (BL., *B.* **26**, 2737). Schmilzt bei 200° (Zers.) (BL., *B.* **26**, 546), bei 200—201° (Zers.) (Z., *A.* **291**, 341; MI., L., H.). Fast unlöslich in Äther, Benzin und Benzol (Z., *A.* **311**, 318), schwer löslich in heißem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (MI., L., H.), leicht löslich in Wasser und Eisessig; leicht löslich in Salzsäure (Z., *A.* **311**, 318). — Liefert bei der Destillation im Kohlendioxyd-Strom 1.2.3-Triazol (BL., *B.* **26**, 2737). — $NaC_4H_2O_4N_3 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (BL., *B.* **26**, 546). — $KC_4H_2O_4N_3 + H_2O$. Nadeln. Leicht

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (Bl., *B.* **26**, 546; Mi., L., H.). — $BaC_4HO_4N_3 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in Wasser (Bl., *B.* **26**, 2737).

1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{10}H_7O_4N_3$ = $\begin{array}{c}HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Chlorkalk-Lösung auf 1-Phenyl-4.6.6.7-tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol, auf 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5), auf 1-Phenyl-6.6-dichlor-4.5.7-trioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol oder auf 1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) in Alkohol (Zincke, Petermann, *J. pr.* [2] **58**, 240; Z., *A.* **313**, 292). Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung (Dimroth, *B.* **35**, 1036). Bei der Oxydation von [1-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichloressigsäure oder α.β-Dichlor-β-[1-phenyl-4-dichlormethyl-1.2.3-triazolyl-(5)]-acrylsäure (S. 289) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (Z., P., *J. pr.* [2] **58**, 239; Z., *A.* **313**, 292). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Michael, *J. pr.* [2] **48**, 94; M., Luehn, Higbee, *Am.* **20**, 381). — Nadeln (aus Äther-Benzin). Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure oder wasserhaltigem Äther) (Z.). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern beim Stehenlassen an trockner Luft (Z.). Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148° (Z.), bei 148° (D.), bei 149—150° (M., L., H.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzin, Benzol und Chloroform (Z.). Leicht löslich in heißer Salpetersäure (Z.). — Liefert bei kurzem Erhitzen für sich auf den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130—140° 1-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (D.). Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (M., L., H.) oder bei anhaltendem Kochen mit Acetanhydrid oder Xylol (Z.) entsteht 1-Phenyl-1.2.3-triazol. — $Ag_2C_{10}H_5O_4N_3 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., L., H.). — $CaC_{10}H_5O_4N_3 + 5H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., L., H.).

1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{10}H_6O_6N_4$ = $\begin{array}{c}HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (s. u.) mit Kalilauge (Michael, Luehn, Higbee, *Am.* **20**, 387). — Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 162—163° unter Zerfall in Kohlendioxyd und 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Sehr schwer löslich in Salzsäure.

2-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5), N-Phenyl-osotriazol-C.C-dicarbonsäure $C_{10}H_7O_4N_3$ = $\begin{array}{c}HO_2C\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CO_2H\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol mit heißer alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung (v. Pechmann, *A.* **262**, 308). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei 255—256° unter Zersetzung (v. P.; vgl. dazu Fries, *A.* **454** [1927], 135, 165). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; unlöslich in konz. Salzsäure (v. P.). — $Ag_2C_{10}H_5O_4N_3$. Nadeln (aus Wasser) (v. P.).

1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $\begin{array}{c}CH_3\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Diazobenzolimid und Tetrachlorkohlenstoff auf 100° (Michael, *J. pr.* [2] **48**, 94; M., Luehn, Higbee, *Am.* **20**, 380). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte methylalkoholische Lösung von 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) (Zincke, *A.* **313**, 293). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 127° (Z.; Dimroth, *B.* **35**, 1036), 127—128° (M., L., H.). Schwer löslich in kaltem Äther und Tetrachlorkohlenstoff (M., L., H.).

1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester $C_{12}H_{10}O_6N_4$ = $\begin{array}{c}CH_3\cdot O_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit p-Nitro-diazobenzolimid in Benzol (Michael, Luehn, Higbee, *Am.* **20**, 386). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Benzol.

1-[4-Amino-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) $C_{10}H_8O_4N_4$ = $\begin{array}{c}HO_2C\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H\\ H_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N{:}N\end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Michael, Luehn, Higbee, *Am.* **20**, 387). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 214—226°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Erhitzen mit alkal. Permanganat-Lösung entsteht 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5).

1-Oxy-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5), Azimidol-dicarbonsäure-(4.5) $C_4H_3O_5N_3$ = $HO_2C\cdot C{=}C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot N\cdot N{:}N$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Oxy-benztriazol (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **311**, 336) oder von 1-Oxy-6-nitro-benztriazol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **76**, 393) mit alkal. Permanganat-Lösung. Bei der Oxydation von 1-Oxy-5-methyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat in heißer alkoholischer Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 165). — Blätter mit $2H_2O$ (Z., SCH.). Verliert beim Erwärmen auf 60—70° allmählich das Krystallwasser (C.). Schmilzt wasserfrei bei 152—153° unter Zersetzung (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Chloroform und Benzol (W.). — $(NH_4)_2C_4HO_5N_3$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Z., SCH.). — $KC_4H_2O_5N_3+H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (Z., SCH.; W.). Schwer löslich in konz. Salzsäure (Z., SCH.). — $Ag_2C_4HO_5N_3+H_2O$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure) (Z., SCH.; C.). Schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und zersetzt sich unter Explosion (Z., SCH.).

2. ***1.2.4-Triazol-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_4H_3O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C{-}NH$ / $N\cdot N{:}C\cdot CO_2H$.

1-Phenyl-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_7O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung (BLADIN, *B.* **23**, 1810, 3785). — Nur in Form ihrer Salze bekannt. Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3). Auch die Salze verlieren beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd. — $KC_{10}H_6O_4N_3$. Amorph. — $CuC_{10}H_5O_4N_3+4H_2O$. Blaue Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Silbersalz. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_4N_3$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der 1-Phenyl-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) mit Methyljodid (BLADIN, *B.* **23**, 3787). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_4N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BLADIN, *B.* **23**, 3788). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 81,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) $C_4H_4O_4N_4$ = $HO_2C\cdot C{-}N\cdot NH_2$ / $N\cdot N{:}C\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 311) bei längerem Erhitzen von Diazoessigester mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 76, 3679 Anm.; S., *Soc.* **81**, 605; vgl. BÜLOW, *B.* **39**, 2622, 4108; CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 816, 828, 1194, 1474). — Nadeln mit 1 H_2O (im Vakuum getrocknet) (C., D., M., *B.* **40**, 1195). F: 77° (Zers.) (C., D., M., *B.* **40**, 1195). Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (C., D., M., *B.* **40**, 1195). — Zerfällt beim Schmelzen, beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen mit Alkohol, beim Übergießen mit konz. Salz- oder Schwefelsäure oder schon beim Aufbewahren an der Luft in Kohlendioxyd und 4-Amino-1.2.4-triazol (C., D., M., *B.* **40**, 1195). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol den entsprechenden Dimethylester [Öl; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol] (S.). — $KC_4H_3O_4N_4$. Nadeln. F: 287° (Zers.) (C., D., M., *B.* **40**, 834; vgl. H., S., *B.* **33**, 75). Schwer löslich in kaltem Wasser; zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd und 4-Amino-1.2.4-triazol (C., D., M., *B.* **40**, 835). — $K_2C_4H_2O_4N_4$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser) (H., S., *B.* **33**, 75). Schwer löslich in Wasser und konz. Kalilauge (C., D., M., *B.* **40**, 828). — $Ag_2C_4H_2O_4N_4$. Niederschlag. Löslich in Ammoniak und Salpetersäure, unlöslich in Eisessig (H., S., *B.* **33**, 76). Beim Sättigen der wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff entsteht 4-Amino-1.2.4-triazol (C., D., M., *B.* **40**, 835).

Diamid $C_4H_6O_2N_6$ = $H_2N\cdot OC\cdot C{-}N\cdot NH_2$ / $N\cdot N{:}C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dimethylester der 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) und alkoh. Ammoniak (SILBERRAD, *Soc.* **81**, 606). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 278° (Zers.). Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak und 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5). Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht als Hauptprodukt 1.2.4-Triazol. Gibt mit Quecksilbersalzen farblose, sehr beständige Niederschläge.

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_4N_3$.

2-Methyl-4.6-bis-[3-carboxy-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \cdot CO_2H$ / N N / $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot$ N $\cdot CH_3$

Diamid (?), 2-Methyl-4.6-bis-[3-aminoformyl-phenyl]-1.3.5-triazin (?) $C_{18}H_{15}O_2N_5 = N_3C_3(CH_3)(C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$(?). *B.* Beim Kochen von salzsaurem Isophthalsäure-diamidin (Bd. IX, S. 836) mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetanhydrid (LUCKENBACH, *B.* 17, 1434; PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 195). — Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Ammoniak und Isophthalsäure.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N_3$.

1.3.5-Triazin-tricarbonsäure-(2.4.6), Cyanurtricarbonsäure, Paracyanameisensäure, „Paracyankohlensäure“ $C_6H_3O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Triäthylester beim Behandeln mit Kalilauge in der Kälte (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 212). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser Ammoniak und Oxalsäure. — $K_3C_6O_6N_3$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ag_3C_6O_6N_3$. Gelber Niederschlag. Löslich in Ammoniak; wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder ausgefällt.

CO_2H / N N / $HO_2C \cdot$ N $\cdot CO_2H$

Paracyanameisensäure-trimethylester $C_9H_9O_6N_3 = N_3C_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von paracyanameisensaurem Silber mit Methyljodid in Gegenwart von Alkohol im Rohr auf 100° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 214). Aus Cyanameisensäure-methylester und Chlorwasserstoff (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

Paracyanameisensäure-triäthylester $C_{12}H_{15}O_6N_3 = N_3C_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (HANTZSCH, BAUER, *B.* 38, 1010). — Zur Konstitution vgl. WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 76; H., B.; DIELS, *B.* 38, 1186; OTT, *B.* 52 [1919], 658. — *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-äthylester-iminoäthyläther (LANDER, *Soc.* 83, 411). Beim Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem oder mit Brom versetztem Cyanameisensäure-äthylester im Rohr auf 100° (W., *J. pr.* [2] 10, 208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (W., *J. pr.* [2] 10, 211). Fast unlöslich in kaltem, schwer in heißem Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Wasser (W., *J. pr.* [2] 10, 211). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (W., *J. pr.* [2] 10, 211). Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit konz. Salzsäure Alkohol, Ammoniak und Oxalsäure (W., *J. pr.* [2] 10, 211). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, zuletzt im Rohr bei 150—155°, 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin (W., *J. pr.* [2] 28, 188; 33, 76).

Paracyanameisensäure-triisobutylester $C_{18}H_{27}O_6N_3 = N_3C_3[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Cyanameisensäure-isobutylester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 215). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

Paracyanameisensäure-triamid, Paracyanformamid $C_6H_6O_3N_6 = N_3C_3(CO \cdot NH_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Paracyanameisensäure-triäthylester mit alkoh. Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 215). — Amorph. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalilaugen in Ammoniak und Oxalsäure.

Paracyanameisensäure-tris-methylamid $C_9H_{12}O_3N_6 = N_3C_3(CO \cdot NH \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Paracyanameisensäure-triäthylester und alkoh. Methylamin-Lösung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 217). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt bei ca. 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Paracyanameisensäure-trianilid, Paracyanformanilid $C_{24}H_{18}O_3N_6 = N_3C_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von Paracyanameisensäure-triäthylester mit Anilin in Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 217, 219). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-37}O_6N_3$.

1. **8.8'.8"-Methenyl-tris-[2-methyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)], „Hydroglaukoninsäure"** $C_{34}H_{31}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 1 Tl. Anilin, gelöst in 3 Tln. absol. Alkohol, mit 2 Tln. Brenztraubensäure, fügt nach Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung 1 Tl. 40%ige Formaldehyd-Lösung zu und erwärmt weiter unter Ersatz des verdunsteten Alkohols (DOEBNER, *B.* **31**, 690). — Krystallinisches Pulver. F: ca. 192° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Aceton und Äther, löslich in Eisessig, heißem Methanol und Alkohol. Löslich in konz. Salzsäure, schwer löslich in verd. Alkalilauge; beim Erwärmen der alkal. Lösung unter Luftzutritt entsteht Glaukoninsäure. — Liefert bei der trocknen Destillation unter Kohlendioxyd-Entwicklung eine bei 245—247° siedende Base [Dihydrochinaldin(?); Pikrat. F: 187°].

Glaukoninsäure $C_{34}H_{29}O_6N_3$. *B.* Beim Erhitzen von Hydroglaukoninsäure mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (DOEBNER, *B.* **31**, 691). — Dunkelblaue Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung in Eisessig ist blau. — Liefert bei der trocknen Destillation eine bei 245—247° siedende Base [Dihydrochinaldin(?); Pikrat. F: 187°]. — $NaC_{34}H_{28}O_6N_3$. Blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von Alkohol in Blau umschlägt.

2. **8.8'.8"-Methenyl-tris-[2.6-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)], „Hydro-p-methyl-glaukoninsäure"** $C_{37}H_{37}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog Hydroglaukoninsäure durch aufeinanderfolgende Einw. von Brenztraubensäure und Formaldehyd auf p-Toluidin (DOEBNER, *B.* **33**, 678). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 272°. Unlöslich in Äther, Aceton, Petroläther, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk ein bei 262—264° siedendes Öl von intensivem Anisgeruch [2.6-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolin(?). Pikrat. Goldgelbe Nadeln. F: 153°].

p-Methylglaukoninsäure $C_{37}H_{35}O_6N_3$. *B.* Aus Hydro-p-methylglaukoninsäure durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (DOEBNER, *B.* **33**, 679). — Dunkelblaue Flocken. Unlöslich in Wasser; die Lösung in Eisessig ist blau. — Natriumsalz. Blaue Nadeln. — Kaliumsalz. Blaue Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit violetter, in absol. Alkohol mit blauer Farbe.

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-55}O_6N_3$.

8.8'.8"-Methenyl-tris-[2-methyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)], „Hydro-β-naphthoglaukoninsäure" $C_{46}H_{37}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Brenztraubensäure und Formaldehyd auf β-Naphthylamin (DOEBNER, *B.* **31**, 694). — Prismen mit $5H_2O$ (aus Methanol). Schmilzt wasserfrei bei 231° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Aceton und Wasser, löslich in heißem Methanol und Alkohol. Löslich in verd. Alkalilaugen. — Liefert bei der trocknen Destillation ein dickflüssiges, gelbes, oberhalb 300° siedendes Öl (1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinaldin?). Geht beim Kochen mit Natronlauge teilweise in β-Naphthoglaukoninsäure über.

β-Naphthoglaukoninsäure $C_{46}H_{35}O_6N_3$. *B.* Beim Erhitzen von Hydro-β-naphthoglaukoninsäure mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (DOEBNER, *B.* **31**, 695). — Dunkelblaue Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; die Lösung in Eisessig ist blau. — $NaC_{46}H_{34}O_6N_3 + 8H_2O$. Braune Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit blauer Farbe. — $KC_{46}H_{34}O_6N_3 + 8H_2O$. Braune Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit blauer Farbe.

D. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

Oxy-carbonsäuren $C_3H_3O_3N_3$.

1. *5(bezw. 4)-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5)* $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{matrix} HO\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2H \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 1.2.3-Triazolon-(5 bezw. 4)-carbonsäure-(4 bezw. 5), S. 306.

1-Phenyl-5-äthoxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Durch kurzes Kochen des Methylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (DIMROTH, *A.* **335**, 79). — Spieße mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 96—97° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd. — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln. Sehr schwer löslich.

Methylester $C_{12}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylesters (S. 308) beim Kochen mit Äthyljodid in Äther (DIMROTH, *A.* **335**, 78). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin. Unlöslich in Wasser und Alkalilaugen.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{13}O_4N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylesters (S. 308) mit Benzoylchlorid in trocknem Äther auf 100° (DIMROTH, *A.* **335**, 77). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°. — Wird von alkoh. Kalilauge schon bei 0° sofort in Benzoesäureäthylester und 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester gespalten.

1-[4-Brom-phenyl]-5-methoxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{12}H_{12}O_3N_3Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_4Br\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln des Silbersalzes des 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters (S. 309) mit Methyljodid in Äther (DIMROTH, STAHL, *A.* **338**, 170). — Krystalle (aus Äther). F: 93°.

1-[4-Brom-phenyl]-5-benzoyloxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{14}O_4N_3Br$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_4Br\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters (S. 309) und Benzoylchlorid in Äther (DIMROTH, STAHL, *A.* **338**, 170). — Nadeln. F: 137°. — Wird durch alkoh. Kalilauge sofort in Benzoesäureäthylester und 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester gespalten.

1-p-Tolyl-5-methoxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes des 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters (S. 310) mit Methyljodid in Äther (DIMROTH, STAHL, *A.* **338**, 160). — Würfel (aus verd. Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-p-Tolyl-5-benzoyloxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C \!=\!=\! C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes des 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylesters (S. 310) mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Äther (DIMROTH, STAHL, *A.* **338**, 160). — Krystallisiert dimorph in Nadeln oder kompakten Krystallen. F: 117—120°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Wird durch alkoh. Kalilauge sofort in Benzoesäureäthylester und 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester gespalten.

2. *5 (bezw. 3) - Oxy - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3 bezw. 5)* $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form, ist desmotrop mit 1.2.4-Triazolon-(5 bezw. 3)-carbonsäure-(3 bezw. 5), S. 310.

1 - Phenyl - 3 - äthoxy - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (5) $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Man oxydiert 1-Phenyl-5-styryl-1.2.4-triazolon-(3) (S. 179) mit alkal. Permanganat-Lösung, behandelt das Silbersalz der entstandenen Säure mit Äthyljodid und verseift den Äthylester mit alkoh. Kalilauge (YOUNG, *Soc.* **71**, 312). — Ist nur in Form von Salzen bekannt; das Natriumsalz zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure sofort in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-3-äthoxy-1.2.4-triazol (S. 103). — $AgC_{11}H_{10}O_3N_3 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (YOUNG, *Soc.* **71**, 313). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in heißem Äther und in Petroläther.

Amid $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O\cdot C{-\!-}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters mit alkoh. Ammoniak (YOUNG, *Soc.* **71**, 313). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N_3$.

Oxy-carbonsäuren $C_9H_7O_3N_3$.

1. *5 (bezw. 3) - [2 - Oxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3 bezw. 5)* $C_9H_7O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N\\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1 - Phenyl - 5 - [2 - oxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) $C_{15}H_{11}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils (s. u.) in Alkohol mit starker Kalilauge (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 553). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196,5°. Löslich in Alkohol, leichter löslich in Methanol, schwer in Benzol, Äther und Eisessig, sehr schwer in Wasser. Liefert mit konz. Salzsäure ein krystallinisches, an der Luft unbeständiges Hydrochlorid. — Wird beim Erwärmen mit alkal. Permanganat-Lösung zu 1-Phenyl-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) (S. 299) oxydiert. — $Cu(C_{15}H_{10}O_3N_3)_2$ (bei 150°). Blaugrüne Nadeln (aus Wasser). — $AgC_{15}H_{10}O_3N_3$ (bei 100°). Amorph. Löslich in warmem Wasser.

Methylester $C_{16}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 555). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 161,5°.

Äthylester $C_{17}H_{15}O_3N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 555). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143,5°.

Nitril, 1 - Phenyl - 5 - [2 - oxy - phenyl] - 3 - cyan - 1.2.4 - triazol $C_{15}H_{10}ON_4$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN\end{array}$. *B.* Durch Oxydation von Phenylhydrazono-salicylalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 271) mit Eisenchlorid oder Silbernitrat (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 552). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 179—180°. Ist schon bei 100° etwas flüchtig. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

Thioamid $C_{15}H_{12}ON_4S$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff in der Wärme (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 556). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 207—208°.

2. *5 (bezw. 3) - [4 - Oxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3 bezw. 5)* $C_9H_7O_3N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1 - Phenyl - 5 - [4 - oxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) $C_{15}H_{11}O_3N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2391; WIDMAN, *B.* **26**, 2621; *Öf. Sv.* **1895**, 30. — *B.* Beim Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1895**, 338). — Tafeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 193° (H.). Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol (H.). — $NH_4C_{15}H_{10}O_3N_3$. Nadeln (H.).

1-Phenyl - 5 - [4 - methoxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Durch Kochen der alkoh. Lösung des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit starker Kalilauge (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung. — $C_{16}H_{13}O_3N_3 + 1^1/_2HCl$. Nadeln. — $Cu(C_{16}H_{12}O_3N_3)_2$. Blaugrüne Stäbchen. — $AgC_{16}H_{12}O_3N_3$. Amorph.

Methylester $C_{17}H_{15}O_3N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

1-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{15}O_3N_3 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der entsprechenden Säure mit Chlorwasserstoff (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1895**, 339). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 256°.

1 - Phenyl - 5 - [4 - methoxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{18}H_{17}O_3N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amid $C_{16}H_{14}O_2N_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln des Methyl- oder Äthylesters in alkoh. Lösung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169°.

1 - Phenyl - 5 - [4 - oxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) - nitril, 1-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{15}H_{10}ON_4 = \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Phenylhydrazono-[4-oxy-benzalamino]-acetonitril (Bd. XV, S. 271) mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung (HOLMQUIST, *Öf. Sv.* **1895**, 337). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (H.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 630). F: 199°. Unlöslich in Wasser. — Beim Kochen der schwach alkalischen, alkoholischen Lösung mit Wasserstoffperoxyd entsteht ein aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Amid [F: 132—133°]. Beim Sättigen der alkoh. Lösung des Nitrils mit H_2S entsteht ein Thioamid [Nadeln; F: 228—229°; leicht löslich in warmem Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol].

1 - Phenyl - 5 - [4 - methoxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) - nitril, 1 - Phenyl - 5 - [4 - methoxy - phenyl] - 3 - cyan - 1.2.4 - triazol $C_{16}H_{12}ON_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylhydrazono-anisalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 271) mit Eisenchlorid oder Silbernitrat (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 208). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 124,5°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Äther.

1 - Phenyl - 5 - [4 - methoxy - phenyl] - 1.2.4 - triazol - carbonsäure - (3) - amidoxim $C_{16}H_{15}O_2N_5 = \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot OH \end{array}$. *B.* Aus dem Nitril und Hydroxylamin in der Wärme (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 213). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207°. Etwas löslich in siedendem Wasser.

1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-amidoximacetat $C_{18}H_{17}O_3N_5 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Amidoxim (S. 304) und Acetanhydrid bei höchstens 40° (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol-thiocarbonsäure-(3)-amid $C_{16}H_{14}ON_4S = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CS\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Sättigen der warmen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 213). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 189°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N_3$.

[4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure („Dioxy-cyanuressigsäure") $C_5H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [4.6-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure, S. 315.

(Formel: Triazinring mit OH, HO und $CH_2\cdot CO_2H$)

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N_3$.

1. **4.8-Dioxy-[benzo-1.2.3-triazin]-carbonsäure-(6)** $C_8H_5O_4N_3$, Formel I.

5.7-Dinitro-4.8-dioxy-6-cyan-[benzo-1.2.3-triazin] $C_8H_3O_6N_6$, Formel II, ist desmotrop mit 5.7-Dinitro-8-oxy-4-oxo-6-cyan-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin], S. 316.

(Formel I: HO_2C-, OH, HO an Benzotriazin; Formel II: O_2N, OH, NC-, O_2N-, HO an Benzotriazin)

2. **5(bezw. 3)-[3.4-Dioxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)** $C_9H_7O_4N_3 = \begin{matrix} (HO)_2C_6H_3\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_4N_3 = \begin{matrix} (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Nitrils (s. u.) in Alkohol mit starker Kalilauge (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 558). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (Gasentwicklung). Unlöslich in Äther, etwas löslich in Benzol, leicht löslich in warmem Eisessig. — $C_{16}H_{13}O_4N_3 + 1^1/_2 HCl$. Nadeln.

Nitril, 1-Phenyl-5-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-3-cyan-1.2.4-triazol $C_{16}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix} (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylhydrazono-vanillalamino-acetonitril (Bd. XV, S. 271) mit Silbernitrat oder besser mit Eisenchlorid (RINMAN, *Öf. Sv.* **1897**, 557). — Prismen (aus Benzol-Petroläther). F: 151°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

3. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

[4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure („Dioxy-cyanurmalonsäure") $C_6H_5O_6N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [4.6-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure, S. 315.

(Formel: Triazinring mit OH, HO und $CH(CO_2H)_2$)

4. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

8.8'.8''-Methenyl-tris-[6-oxy-2-methyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)] $C_{34}H_{31}O_9N_3$, Formel I (R = H).

$$\mathrm{I.}\quad \mathrm{CH}\left[\begin{array}{c} \mathrm{O\cdot R} \\ \text{(Benzolring)} \\ \mathrm{HN}\langle\ \ \rangle\mathrm{C\cdot CO_2H} \\ \mathrm{CH\cdot CH} \\ \mathrm{CH_3} \end{array}\right]_3$$

8.8'.8''-Methenyl-tris-[6-methoxy-2-methyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)], „p-Methoxyhydroglaukoninsäure" $C_{37}H_{37}O_9N_3$, Formel I (R = CH_3). *B.* Bei der Kondensation von p-Anisidin mit Brenztraubensäure und Formaldehyd in Alkohol (DOEBNER, *B.* 33, 679). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—230° (Zers.).

„p-Methoxyglaukoninsäure" $C_{37}H_{35}O_9N_3$. *B.* Durch Oxydation der alkal. Lösung von p-Methoxyhydroglaukoninsäure (s. o.) mit Kaliumferricyanid oder Formaldehyd (DOEBNER, *B.* 33, 680). — Blaue Flocken. — Natrium- und Kalium-Salz. Blaue, kupferglänzende Nadeln. In heißem Wasser und in Alkohol mit blauroter Fluorescenz leicht löslich.

8.8'.8''-Methenyl-tris-[6-äthoxy-2-methyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)], „p-Äthoxyhydroglaukoninsäure" $C_{40}H_{43}O_9N_3$, Formel I (R = C_2H_5). *B.* Bei der Kondensation von p-Phenetidin mit Brenztraubensäure und Formaldehyd in Alkohol (DOEBNER, *B.* 31, 693). — Wurde nicht analysenrein erhalten. Gelbes Pulver. F: ca. 190° (Zers.).

„p-Äthoxyglaukoninsäure" $C_{40}H_{41}O_9N_3$. *B.* Beim Kochen von p-Äthoxyhydroglaukoninsäure mit Natronlauge und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (DOEBNER, *B.* 31, 693). — Dunkelblaue Nadeln. Unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig. — $NaC_{40}H_{40}O_9N_3$. Goldglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe und rötlicher Fluorescenz.

E. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N_3$.

Oxo-carbonsäuren $C_3H_3O_3N_3$.

1. ***5-Oxo-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4), 1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)*** bezw. ***5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)*** $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{array}{l}\mathrm{OC{-}{-}CH\cdot CO_2H}\\ \mathrm{HN\cdot N:N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\mathrm{HO\cdot C{=}{=}C\cdot CO_2H}\\ \mathrm{HN\cdot N:N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen.

5-Phenylimino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4) bezw. **5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_9H_8O_2N_4$ = $\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_5\cdot N:C{-}{-}CH\cdot CO_2H}\\ \mathrm{HN\cdot N:N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\mathrm{C_6H_5\cdot NH\cdot C{=}{=}C\cdot CO_2H}\\ \mathrm{HN\cdot N:N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester mit alkoh. Kalilauge (DIMROTH, *A.* 364, 207). — Schuppen (aus Wasser). F: 153° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. Löslich in rauchender Salzsäure. — Liefert beim Schmelzen 4-Anilino-1.2.3-triazol (S. 134).

1.2.3-Triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester bezw. **5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_4H_5O_3N_3$ = $\begin{array}{l}\mathrm{OC{-}{-}CH\cdot CO_2\cdot CH_3}\\ \mathrm{HN\cdot N:N}\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}\mathrm{HO\cdot C{=}{=}C\cdot CO_2\cdot CH_3}\\ \mathrm{HN\cdot N:N}\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Diazomalonsäure-methylester-[2.4-dinitro-anilid] (Bd. XXV, S. 158) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100°, neben 2.4-Dinitro-anilin (DIMROTH, AICKELIN, *B.* 39, 4392; D., *A.* 373 [1910], 365). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform (D., AI.). — Die Lösungen in Wasser und Alkohol werden auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv braunrot (D., AI.). — $Ba(C_4H_4O_3N_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln (D., AI.).

5-Phenylimino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester bezw. **5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot N:C$——$CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C$═$C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $HN\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (S. 309) beim Schmelzen oder beim Kochen mit Pyridin (DIMROTH, *A.* **364**, 206). — Nadeln (aus Methanol). F: 154°.

5-Phenylimino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-äthylester bezw. **5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{12}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot N:C$——$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C$═$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $HN\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Entsteht aus 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester beim Kochen mit 3 Tln. trocknem Pyridin oder mit Natriumäthylat-Lösung sowie teilweise beim Schmelzen (DIMROTH, *A.* **364**, 204). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Leicht löslich in Natronlauge und Soda-Lösung. Reagiert gegen Lackmus sauer. Läßt sich in alkoh. Lösung mit Phenolphthalein als Indicator titrieren. — Lagert sich beim Schmelzen teilweise wieder in 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester um.

Acetylderivat des 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylesters $C_{13}H_{14}O_3N_4 = C_{11}H_{11}O_2N_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester oder 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester mit Essigsäureanhydrid (DIMROTH, *A.* **364**, 206). — Nadeln (aus Eisessig). F: 90°. — Gibt bei kurzem Aufkochen mit 0,1n-Soda-Lösung 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester.

1-Methyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester bezw. **1-Methyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_5H_7O_3N_3$ = OC——$CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N:N$ bezw. $HO\cdot C$═$C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Malonsäuredimethylester mit Methylazid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (DIMROTH, *A.* **364**, 222). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. — Geht beim Schmelzen in Diazomalonsäure-methylester-methylamid (Bd. XXV, S. 157) über. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid rotbraun.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_9H_7O_3N_3$ = OC——$CH\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ bezw. $HO\cdot C$═$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester oder -äthylester mit Natronlauge (DIMROTH, *B.* **35**, 4052). — Blättchen mit 1 H_2O. F: 82—83° (D.). Gibt über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur das Wasser langsam ab (D.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin; ziemlich schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion (D.). — Lagert sich beim Erwärmen mit Äther in Diazomalonsäure-monoanilid (Bd. XXV, S. 157) um (D., *B.* **35**, 4053; vgl. D., *A.* **373** [1910], 344). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung 1-Phenyl-4-isonitroso-1.2.3-triazolon-(5) (S. 222) (D., TAUB, *B.* **39**, 3915). Beim Erwärmen mit Wasser erhält man 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5) (S. 135) (D., *B.* **35**, 4054). Reagiert bei der Titration mit Methylorange als einbasische, mit Phenolphthalein als zweibasische Säure (D., *B.* **35**, 4053). Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine braunrote Färbung (D., *B.* **35**, 4053). — $KC_9H_6O_3N_3$. Krystallinisches Pulver. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus und Phenolphthalein sauer, nicht gegen Methylorange; sie zersetzt sich beim Kochen (D., *B.* **35**, 4054). — $K_2C_9H_5O_3N_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Curcuma alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral (D., *B.* **35**, 4053). Die Lösungen in verd. Alkohol und in Wasser werden auf Zusatz von Eisenchlorid braunrot.

1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) bezw. **1-[4-Brom-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_9H_6O_3N_3Br$ = OC——$CH\cdot CO_2H$ / $C_6H_4Br\cdot N\cdot N:N$ bezw. $HO\cdot C$═$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_4Br\cdot N\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Diazomalon-

säure-äthylester-[4-brom-anilid] (Bd. XXV, S. 158) mit überschüssiger Natronlauge (DIMROTH, *A.* **338**, 171). — Krystallinisches Pulver mit $2H_2O$. F: ca. 96—100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Lagert sich in äther. Lösung in Diazomalonsäure-mono-[4-brom-anilid] um. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht unter Kohlendioxyd-Abspaltung 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Reagiert gegen Phenolphthalein als Indicator als zweibasische Säure.

1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4) bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_9H_8O_2N_4$ = $\begin{array}{l}HN:C\text{——}CH\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l}H_2N\cdot C\text{===}C\cdot CO_2H\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) mit überschüssigem Ammoniak (DIMROTH, *A.* **364**, 208). Beim Kochen von 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 309) mit alkoh. Kalilauge (D., *B.* **35**, 4059; *A.* **364**, 207). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 142° (Zers.) (D., *A.* **364**, 207). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Benzol (D., *A.* **364**, 207). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 4-Anilino-1.2.3-triazol (S. 134) über (D., *B.* **35**, 4060; *A.* **364**, 208). Beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man N-Phenyl-glykolsäureamidin (Bd. XII, S. 483) (D., *A.* **364**, 208). — $KC_9H_7O_2N_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (D., *B.* **35**, 4060). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_9O_3N_3$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw.

$\begin{array}{l}HO\cdot C\text{===}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Diazobenzol-imid auf Malonsäuredimethylester in Natriummethylat-Lösung und nachfolgenden Behandlung des erhaltenen Natriumsalzes mit verd. Salzsäure, neben wenig 4-Oxy-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (DIMROTH, *B.* **35**, 4049; *A.* **335**, 29). Aus Diazomalonsäure-methylester-anilid (Bd. XXV, S. 157) beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Versetzen der wäßr. Lösung des entstandenen Natriumsalzes mit Salzsäure (D., *B.* **35**, 4049; *A.* **335**, 30) oder (in Form des Phenylhydrazinsalzes) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (D., *A.* **335**, 67). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 72—73° (D., *B.* **35**, 4049; *A.* **335**, 31). Geht beim Stehenlassen im Vakuum über konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd unter teilweiser Umlagerung in Diazomalonsäure-methylester-anilid in die wasserfreie Verbindung über (D., *A.* **335**, 33). Schmilzt wasserfrei bei 74° unter Umwandlung in Diazomalonsäure-methylester-anilid (D., *A.* **335**, 35). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin (D., *B.* **35**, 4050). In 1 l Wasser lösen sich bei 0° 0,75 g, bei 50° 4,1 g Substanz; die Lösung reagiert stark sauer (D., *A.* **335**, 31). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen des Esters und des Natriumsalzes bei 25° und 50°: D., *A.* **335**, 56. Elektrische Leitfähigkeit in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 232. — Lagert sich in Wasser oder organischen Lösungsmitteln teilweise in Diazomalonsäure-methylester-anilid um (D., *B.* **35**, 4050; *A.* **335**, 37). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester $\rightleftharpoons$ Diazomalonsäure-methylester-anilid: D., *A.* **335**, 6, 37; *Z. El. Ch.* **11**, 137; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **11**, 5. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniak durch festen 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester: H., WIEGNER, *Ph. Ch.* **61**, 482. Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Äthyljodid in Äther 1-Phenyl-5-äthoxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (S. 302) (D., *A.* **335**, 78). — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid braunrot (D., *B.* **35**, 4050; *A.* **335**, 37). Läßt sich mit Kalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator oder mit Kaliumjodid und Kaliumjodat-Lösung und Natriumthiosulfat titrieren (D., *B.* **35**, 4050; *A.* **335**, 31). — Salze: D., *A.* **335**, 60. — $NH_4C_{10}H_8O_3N_3$. Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol und Methanol, leicht in Wasser. — $NaC_{10}H_8O_3N_3$. Nadeln mit Krystallwasser (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — $Cu(C_{10}H_8O_3N_3)_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle. Gibt das Krystallwasser im Vakuum unter Braunfärbung ab. Löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_8O_3N_3$. Niederschlag. Unlöslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Ammoniak. Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{10}H_9O_3N_3$. Nadeln. F: 99°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Schmelzen erhält man Anilin und Diazomalonsäure-methylester-anilid. Wird durch verd. Soda-Lösung in die Komponenten gespalten. — Benzidinsalz $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_{10}H_9O_3N_3$. Krystallinisches Pulver. F: 149° (Zers.). Wird durch verd. Soda-Lösung oder konz. Salzsäure sofort in die Komponenten gespalten. Beständig gegen kalte verdünnte Salzsäure. — o-Tolidinsalz $C_{14}H_{16}N_2 + 2C_{10}H_9O_3N_3$. Krystalle. F: 145—146°. Schwer löslich in heißem Methanol und Alkohol. Beständig gegen verd. Salzsäure. Wird von rauchender

Salzsäure oder Soda-Lösung sofort gespalten. Geht beim Schmelzen oder Kochen mit Alkohol in die Verbindung des Diazomalonsäure-methylester-anilids mit o-Tolidin über. — o-Dianisidinsalz $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2C_{10}H_9O_3N_3$. Prismatische Krystalle. F: 150° (Zers.). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{10}H_9O_3N_3$. Nadeln. F: 140—141°. Unlöslich in Wasser. Wird von verd. Soda-Lösung in die Komponenten gespalten. Beim Kochen mit Methanol erfolgt teilweise Umwandlung in Diazomalonsäure-methylester-anilid und Phenylhydrazin.

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester bezw. **1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_7O_7N_5$ =
$OC——CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ / $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N \cdot N:N$ bezw. $HO \cdot C═══C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ / $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N \cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. Ist auf Grund der Arbeit von DIMROTH, *A.* **373** [1910], 336 als Diazomalonsäure-methylester-[2.4-dinitro-anilid] aufzufassen und dementsprechend Bd. XXV, S. 158 abgehandelt worden.

1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester** $C_{10}H_{10}O_2N_4$ =
$HN:C——CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N:N$ bezw. $H_2N \cdot C═══C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Phenylazid und Cyanessigsäuremethylester in Natriummethylat-Lösung (DIMROTH, *A.* **364**, 203). — Nadeln (aus Methanol). F: 173°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in rauchender Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. — Geht beim Schmelzen oder Kochen mit Pyridin in 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (S. 307) über. Liefert bei der Einw. von Amylnitrit und methylalkoholischer Salzsäure bei 0° 1-Phenyl-5-chlor-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester.

1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{11}O_3N_3$ = $OC——CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N:N$ bezw.
$HO \cdot C═══C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Azidobenzol und Malonsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung analog dem 1-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester (DIMROTH, *B.* **35**, 4051). Beim Behandeln von Diazomalonsäure-äthylester-anilid (Bd. XXV, S. 158) mit Natriumäthylat-Lösung und Versetzen der wäßr. Lösung des erhaltenen Natriumsalzes mit Salzsäure (D.). — Nadeln. Verwandelt sich beim Trocknen in einen zähen Teig. Löslich in Soda-Lösung und Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine braunrote Färbung.

1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester bezw. **1-[4-Brom-phenyl]-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{10}O_3N_3Br$ =
$OC——CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_4Br \cdot N \cdot N:N$ bezw. $HO \cdot C═══C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_4Br \cdot N \cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 4-Brom-1-azido-benzol und Malonsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung analog der vorangehenden Verbindung (DIMROTH, *A.* **338**, 166). Beim Eintragen von Diazomalonsäure-äthylester-[4-brom-anilid] in Natriumäthylat-Lösung und Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit verd. Salzsäure bei 0° (D.). — Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. 1 Mol Substanz löst sich in 350 l Wasser von 40°. Löslich in konz. Salzsäure, in verd. Natronlauge und Soda-Lösung. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., *A.* **338**, 175. — Lagert sich beim Schmelzen unter Wasser vollständig, beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln teilweise in Diazomalonsäure-äthylester-[4-brom-anilid] um. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion 1-[4-Brom-phenyl]-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester ⇄ Diazomalonsäure-äthylester-[4-brom-anilid] in organischen Lösungsmitteln: D. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung. — $NH_4C_{11}H_9O_3N_3Br$. Krystallinisches Pulver. F: 182—183° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $NaC_{11}H_9O_3N_3Br$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol. — $AgC_{11}H_9O_3N_3Br$. Pulver. Unlöslich in Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{11}H_{10}O_3N_3Br$. Nadeln. F: 114—115°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Benzidinsalz $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_{11}H_{10}O_3N_3Br$. Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — o-Tolidinsalz. Nadeln. F: 110—118°. — o-Dianisidinsalz. Krystalle. F: 88—89°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{11}H_{10}O_3N_3Br$. Gelbliche Krystalle. F: 125°.

1-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-äthylester bezw. **1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester** $C_{11}H_{12}O_2N_4$ =
$HN:C——CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N:N$ bezw. $H_2N \cdot C═══C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Form.

B. Aus Phenylazid und Cyanessigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung (DIMROTH, *B.* **35**, 4059; *A.* **364**, 203). — Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus Wasser). F: 126°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther. Löslich in konz. Salzsäure. — Geht beim Schmelzen sowie beim Erhitzen mit Benzol oder Alkohol im Rohr auf 150° teilweise, beim Kochen mit 3 Tln. trocknem Pyridin oder mit Natriumäthylat-Lösung vollständig in 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 307) über. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (S. 308). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Acetylderivat des 5-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylesters (S. 307).

1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4) bezw. **1-p-Tolyl-5-oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)** $C_{10}H_9O_3N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{---}CH\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{===}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid (Bd. XXV, S. 158) mit Natronlauge und Behandeln des erhaltenen Dinatriumsalzes mit verd. Salzsäure (DIMROTH, *A.* **338**, 161). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 86—88° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Lagert sich beim Aufbewahren an der Luft oder in organischen Lösungsmitteln allmählich in Diazomalonsäure-mono-p-toluidid um. Beim Kochen mit Wasser erhält man unter Kohlendioxyd-Abspaltung 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5) (S. 136). — Reagiert bei der Titration in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator als zweibasische Säure. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braunrote Färbung. — $Na_2C_{10}H_7O_3N_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Ziemlich schwer in Natronlauge.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{---}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{===}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von p-Azido-toluol mit Natriummalonsäurediäthylester in alkoh. Lösung und Behandeln des entstandenen Natriumsalzes mit verd. Salzsäure bei 0° (DIMROTH, *A.* **338**, 154). Beim Behandeln von Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid mit Natriumäthylat-Lösung und Eintragen des Natriumsalzes in verd. Salzsäure (D.). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 90°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. 1 Mol Substanz löst sich in ca. 145 l Wasser von 40° mit saurer Reaktion. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen des Esters und des Natriumsalzes bei 25°: D., *A.* **338**, 175. Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. — Geht beim Schmelzen unter Wasser vollständig, beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln teilweise in Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid über. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion 1-p-Tolyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester $\rightleftharpoons$ Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid in organischen Lösungsmitteln: D. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rotbraun. Läßt sich mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator oder mit Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung und Natriumthiosulfat titrieren. — $NH_4C_{12}H_{12}O_3N_3$. Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. — $NaC_{12}H_{12}O_3N_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $AgC_{12}H_{12}O_3N_3$. Pulver. Unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{13}O_3N_3$. Tafeln. F: 102°. Löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Benzol. — Benzidinsalz $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_{12}H_{13}O_3N_3$. Pulver. F: 129°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform. — o-Tolidinsalz $C_{14}H_{16}N_2 + 2C_{12}H_{13}O_3N_3$. Krystalle. F: 119,5°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — o-Dianisidinsalz $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2C_{12}H_{13}O_3N_3$. Graues Pulver. F: 112°. Schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, löslich in Chloroform. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{12}H_{13}O_3N_3$. Krystalle. F: 124,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend braunrot.

2. ***5-Oxo-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3), 1.2.4-Triazolon-(5)-carbonsäure-(3)*** bezw. ***5-Oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)*** $C_3H_3O_3N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{---}NH \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{===}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5-Diazo-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 311) mit verd. Schwefelsäure (D: 1,18) oder besser mit verd. Salpetersäure (MANCHOT, *B.* **31**, 2445; M., NOLL, *A.* **343**, 25). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 205° unter Kohlendioxyd-Abspaltung und Bildung von 1.2.4-Triazolon-(5) (S. 137) (M.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (M.).

5-Imino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3) bezw. **5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** $C_3H_4O_2N_4$ = $\begin{matrix} HN:C\text{—}NH \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C\text{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 818. — *B.* Neben 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) bei 48—60-stdg. Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (C., D., MÜ., *B.* **40**, 828, 1194; vgl. C., LANG, *J. pr.* [2] **38**, 553; HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 76; H., LEHMANN, *B.* **33**, 3679 Anm.). Aus dem Oxalsäurederivat des Aminoguanidins $HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Bd. III, S. 120) und Soda-Lösung auf dem Wasserbad (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 51). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 182° (Zers.) (C., D., MÜ., *B.* **40**, 829; TH., MAN.), 183° (H., S.), 186° (bei sehr raschem Erhitzen) (TH., MAN.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Eisessig (H., S.). Sehr leicht löslich in Alkalilaugen; schwer löslich in verd. Mineralsäuren (H., S.; C., D., MÜ., *B.* **40**, 829; TH., MAN.). Wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd nicht gefällt (TH., MAN.). — Geht beim Schmelzen (H., S.; C., D., MÜ., *B.* **40**, 830; TH., MAN.) sowie beim Erhitzen mit Wasser (C., D., MÜ., *B.* **40**, 829) oder beim Kochen mit Essigsäure (TH., MAN.) in 3-Amino-1.2.4-triazol (S. 137) über. — $C_3H_4O_2N_4+HCl$. F: 171—172° (Zers.) (TH., MAN.). — $NH_4C_3H_3O_2N_4+C_3H_4O_2N_4$. Krystalle. F: 201° (Zers.) (C., D., MÜ., *B.* **40**, 831). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $NaC_3H_3O_2N_4$. Flocken (aus verd. Alkohol) (TH., MAN.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 176° (TH., MAN.).

5-Nitrosimino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3) bezw. **5-Nitrosamino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** bezw. **5-Diazo-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** $C_3H_3O_3N_5$ = $\begin{matrix} ON\cdot N:C\text{—}NH \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ON\cdot NH\cdot C\text{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N:N\cdot C\text{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 2. — *B.* Beim Versetzen des Natriumsalzes der 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit-Lösung bei —3° bis —4° (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 54; M., N., *A.* **343**, 7). — Die trockne Substanz zersetzt sich beim Reiben mit heftigem Knall (M., N.) und explodiert bei langsamem Erwärmen bei 120—130° (TH., M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei ca. —3° [1.2.4-Triazolyl-(3)]-hydrazinhydrochlorid (S. 138) (M., N., *A.* **343**, 17). Liefert beim Kochen mit Alkohol 1.2.4-Triazol und 1.2.4-Triazol-carbonsäure-(3) (TH., M.). Beim Erwärmen mit Salzsäure erhält man 3-Chlor-1.2.4-triazol (TH., M.; vgl. M., N., *A.* **343**, 2). Bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 3-Brom-1.2.4-triazol (M., N.). Liefert beim Behandeln mit salzsaurer Kaliumjodid-Lösung 3-Jod-1.2.4-triazol, 1.2.4-Triazol und Jod (M., N.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salpetersäure bildet sich 5-Oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 310) (M., *B.* **31**, 2445; M., N., *A.* **343**, 25).

5-Imino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. **5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_5H_8O_2N_4$ = $\begin{matrix} HN:C\text{—}NH \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C\text{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Sättigen einer siedenden alkoholischen Lösung von 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) mit Chlorwasserstoff und Zerlegen des entstandenen Hydrochlorids mit Soda-Lösung (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 54). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247°.

5-Nitrosimino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. **5-Nitrosamino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester** bezw. **5-Diazo-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_5H_7O_3N_5$ = $\begin{matrix} ON\cdot N:C\text{—}NH \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ON\cdot NH\cdot C\text{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N:N\cdot C\text{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)-äthylester und Natriumnitrit in Salzsäure unter Kühlung (MANCHOT, NOLL, *A.* **343**, 8). — Feste Substanz. Explodiert beim Reiben oder langsamen Erhitzen. Verpufft bei raschem Erhitzen.

1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** $C_9H_7O_3N_3$ = $\begin{matrix} OC\text{—}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot C\text{=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **6** II, 209; RUPE, LABHARDT, *B.* **33**, 239). Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-propenyl-1.2.4-triazolon-(5) mit Kalium-

permanganat in Soda-Lösung auf dem Wasserbad (R., METZ, *B.* **36**, 1101). — Krystalle (aus Essigester). F: 179—180° (R., L.; R., M.). — $Ag_2C_9H_5O_3N_3$. Niederschlag (A.).

Bei 130—200° sich zersetzende 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) bezw. **1-[x-Chlor-phenyl]-5-oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** $C_9H_6O_3N_3Cl$ =

$$\begin{array}{c}OC\text{——}NH\\ C_6H_4Cl\cdot\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CO_2H\end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_4Cl\cdot\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CO_2H\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 1-[x-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmelzpunkt 247° mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 116, 218). — Nadeln. Zersetzt sich bei 130—200° unter Bildung von 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmelzpunkt 256—257°.

Bei 150—155° schmelzende 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) bezw. **1-[x-Chlor-phenyl]-5-oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** $C_9H_6O_3N_3Cl$ =

$$\begin{array}{c}OC\text{——}NH\\ C_6H_4Cl\cdot\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CO_2H\end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c}HO\cdot C\text{==}N\\ C_6H_4Cl\cdot\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CO_2H\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 1-[x-Chlor-phenyl]-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmelzpunkt 163° mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **6** I, 116, 220). — Nadeln. Schmilzt bei 150—155° unter Bildung von 1-[x-Chlor-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5) vom Schmelzpunkt 152°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

1-[x-Nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) bezw. **1-[x-Nitro-phenyl]-5-oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3)** $C_9H_6O_5N_4$ =

$$\begin{array}{c}OC\text{——}NH\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CO_2H\end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c}HO\cdot C\text{==}N\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CO_2H\end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-carbonsäure-(3) und rauchender Salpetersäure (ANDREOCCI, *Memorie di Matem. e di Fisica d. Società Ital. d. Scienze* **11** [1898], 92, 96). — Krystalle (aus Eisessig). F: 307—310° (Zersetzung).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N_3$.

1. 5(bezw. 4)-Acetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) $C_5H_5O_3N_3$ =

$$\begin{array}{c}CH_3\cdot CO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2H\\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{N}\end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

5(bezw. 4)-Trichloracetyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) $C_5H_2O_3N_3Cl_3$ =

$$\begin{array}{c}CCl_3\cdot CO\cdot C\text{==}C\cdot CO_2H\\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{N}\end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6.7-Trichlor-5-oxy-benztriazol (S. 107) oder 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 234) durch Einw. von Chlorkalk-Lösung sowie aus 6-Chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 272) beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung oder mit Chlor in Soda-Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 313). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Eisessig + konz. Salzsäure oder aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 100° im Krystallwasser und zersetzt sich bei 175—177°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, Äther und Aceton, schwer in Benzin und Benzol. — Geht beim Erhitzen auf 160° in 4-Trichloracetyl-1.2.3-triazol über. Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat oder mit Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht ein Phenylhydrazon [orangerotes Pulver; F: 247° (Zers.)].

2. [5(bezw. 4)-Äthyl-1.2.3-triazolyl-(4 bezw. 5)]-glyoxylsäure $C_6H_7O_3N_3$ =

$$\begin{array}{c}C_2H_5\cdot C\text{==}C\cdot CO\cdot CO_2H\\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{N}\end{array}$$

bezw. desmotrope Formen.

[5(bezw. 4)-(α.α.β.β-Tetrachlor-äthyl)-1.2.3-triazolyl-(4 bezw. 5)]-glyoxylsäure $C_6H_3O_3N_3Cl_4$ =

$$\begin{array}{c}CHCl_2\cdot CCl_2\cdot C\text{==}C\cdot CO\cdot CO_2H\\ H\overset{|}{N}\cdot N:\overset{|}{N}\end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [5-(α.β-Dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure mit Chlor in essigsaurer Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 322). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Schmilzt gegen 100° im Krystallwasser und zersetzt sich bei 167°. — Färbt sich beim Aufbewahren am Licht gelb. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5). Bei der Einw. von Chlorkalk oder Chromsäure entsteht 5-[α.α.β.β-Tetrachlor-äthyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (S. 286).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N_3$.

[5(bezw. 4)-Vinyl-1.2.3-triazolyl-(4bezw. 5)]-glyoxylsäure $C_6H_5O_3N_3$ = $CH_2:CH\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $CH_2:CH\cdot C{-\!-}C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $N\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form.

[5(bezw. 4)-(α.β-Dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4bezw. 5)]-glyoxylsäure $C_6H_3O_3N_3Cl_2$ = $CHCl:CCl\cdot C{=\!=}C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $CHCl:CCl\cdot C{-\!-}C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $N\cdot NH\cdot N$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 234) mit verd. Natronlauge (ZINCKE, *A.* **311**, 320). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 100° im Krystallwasser, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 165° unter Zersetzung. Färbt sich am Licht intensiv gelb. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Wasser und Eisessig, sehr schwer in Benzol und Benzin. Leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat- und Natriumacetat-Lösungen. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5). Bei der Einw. von Chromsäure-Lösung oder alkal. Chlorkalk-Lösung entsteht 5-[α.β-Dichlor-vinyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (S. 288). Liefert beim Behandeln mit Chlor in essigsaurer Lösung [5-(α.α.β.β-Tetrachlor-äthyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure.

Phenylhydrazon $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$ = $CHCl:CCl\cdot C_2N_3H\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [5-(α.β-Dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 322). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Essigsäure). Sintert bei 178° und schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

[2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure $C_{12}H_7O_3N_3Cl_2$ = $CHCl:CCl\cdot C{-\!-}C\cdot CO\cdot CO_2H$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der [2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-dichloressigsäure (S. 289) mit Wasser (ZINCKE, *A.* **370**, 313). Beim Aufbewahren von 2-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 235) mit 5%iger Natronlauge (Z.). — Nadeln (aus Benzin-Benzol). F: 177°. Färbt sich am Licht grünlich. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in Soda-Lösung.

Methylester $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$ = $CHCl:CCl\cdot C{-\!-}C\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von [2-Phenyl-5-(α.β-dichlor-vinyl)-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure (ZINCKE, *A.* **370**, 314). — Nadeln (aus Methanol). F: 152—153°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N_3$.

5(bezw. 4)-Benzoyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4bezw. 5) $C_{10}H_7O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H$ / $N:N\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Form.

1-Oxy-4-benzoyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5), 4-Benzoyl-azimidol-carbonsäure-(5) $C_{10}H_7O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H$ / $N:N\cdot N\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Oxy-5-methyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol (S. 179) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung in der Wärme (WOLFF, *A.* **325**, 167). — Tafelförmige Krystalle (aus wäßr. Salzsäure). F: 126—127° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine gelbrote Färbung.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N_3$.

3-Oxo-6-[4-carboxy-phenyl]-2.3-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin][1]) $C_{14}H_9O_3N_3$, Formel I.

I. (Pyridinring mit N) —C(C₆H₄·CO₂H)=N—NH—CO— ; II. (Pyridinring mit N) —C(C₆H₄·CO₂H)=N—N(C₆H₅)—CO—

2-Phenyl-3-oxo-6-[4-carboxy-phenyl]-2.3-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-pyridazin][1]) $C_{20}H_{13}O_3N_3$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 3-[4-Carboxy-benzoyl]-picolinsäure (Bd. XXII, S. 350) mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (FULDA, *M.* **21**, 987). — Gelbe Krystallmasse. Schmilzt nicht bis 320°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung.

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N_3$.

4.6-Dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2) $C_4H_5O_4N_3$ = $OC<\begin{matrix}NH\cdot CH(CO_2H)\\NH\text{———}CO\end{matrix}>NH$.

1-Methyl-4.6-dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-carbonsäure-(2)(?), Theursäure $C_5H_7O_4N_3$ = $OC<\begin{matrix}NH\cdot CH(CO_2H)\\NH\text{———}CO\end{matrix}>N\cdot CH_3$ (?). Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **67** [1934], 1860. — *B.* Beim Kochen von Hydrotheobromursäure (s. u.) mit verd. Barytwasser (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2612). — Krystalle (aus Wasser). F: 254° (Zers.; korr.) (FI., FR.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Äther; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion (FI., FR.). Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalilaugen; wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt; zersetzt sich beim Kochen mit überschüssigen Alkalilaugen (FI., FR.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Wärme (FI., FR.).

3-Methyl-4.6-dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-dicarbonsäure-(1.2)-methylamid-(1)(?), Hydrotheobromursäure $C_7H_{10}O_5N_4$ = $OC<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\\NH\text{———}CO\end{matrix}>N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ (?). Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **67** [1934], 1859. — *B.* Beim Behandeln von Hydrotheobromursäureanhydrid $\begin{matrix}OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO\\HN\text{—}CO\text{—}N\text{—}CO\end{matrix}>N\cdot CH_3$ (?) (Syst. No. 4171) mit warmer verdünnter Natronlauge und Versetzen mit Salzsäure (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2611). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich wasserhaltig bei ca. 218°, wasserfrei bei 231° (korr.) (FI., FR.). Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton (FI., FR.). — Geht beim Kochen mit 20%iger Salzsäure wieder in Hydrotheobromursäureanhydrid über (FI., FR.). Liefert beim Kochen mit verd. Barytwasser Theursäure, Methylamin und Kohlendioxyd (FI., FR.).

3-Methyl-4.6-dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-dicarbonsäure-(1.2)-äthylester-(2)-methylamid-(1)(?), Hydrotheobromursäure-äthylester $C_9H_{14}O_5N_4$ = $OC<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\NH\text{———}CO\end{matrix}>N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Kochen von Hydrotheobromursäure mit 5%iger alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (korr.). Löslich in ca. 70 Tln. siedendem Alkohol, schwerer löslich in Wasser.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N_3$.

[4.6-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure bezw. **[4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure** („Dioxycyanuressigsäure") $C_5H_5O_4N_3$ = $OC<\frac{N:C(CH_2\cdot CO_2H)}{NH———CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\frac{N:C(CH_2\cdot CO_2H)}{N———C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäurediäthylester (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (KOLB, *J. pr.* [2] **49**, 96). — Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion, schwerer in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure. — Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Methyljodid in Methanol 4.6-Dioxy-2-methyl-1.3.5-triazin (S. 227). — $Ag_3C_5H_2O_4N_3 + H_2O$. Krystalle.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N_3$.

[5(bezw. 4)-Acetyl-1.2.3-triazolyl-(4bezw. 5)]-glyoxylsäure $C_6H_5O_4N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot C\!=\!=\!C\cdot CO\cdot CO_2H$ über $HN\cdot N:N$ bezw. desmotrope Formen.

[1-Phenyl-5-dichloracetyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure $C_{12}H_7O_4N_3Cl_2$ = $CHCl_2\cdot CO\cdot C\!=\!=\!C\cdot CO\cdot CO_2H$ über $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$. *B.* Aus 1-Phenyl-6.6-dichlor-4.5.7-trioxo-4.5.6.7-tetrahydrobenztriazol (S. 260) und 10%iger Soda-Lösung unter Kühlung (ZINCKE, *A.* **313**, 296). — Gelbliche Nadeln (aus Äther-Benzin). F: ca. 130° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzin und Petroläther, leicht in Äther, Aceton, Chloroform, Methanol, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Bei der Oxydation mit alkal. Chlorkalk-Lösung oder wäßr. Chromsäure-Lösung entsteht 1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_{24}H_{18}O_2N_7Cl$ (s. u.).

Verbindung $C_{24}H_{18}O_2N_7Cl$. *B.* Aus [1-Phenyl-5-dichloracetyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-glyoxylsäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ZINCKE, *A.* **313**, 297). — Rotbraune Krystalle (aus Eisessig und etwas Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 110°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Benzin.

3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

[4.6-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure bezw. **[4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure** („Dioxycyanurmalonsäure") $C_6H_5O_6N_3$ = $OC<\frac{N:C[CH(CO_2H)_2]}{NH———CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\frac{N:C[CH(CO_2H)_2]}{N———C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{10}H_{13}O_6N_3$ = $OC<\frac{N:C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]}{NH———CO}>NH$ bezw. $HO\cdot C<\frac{N:C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]}{N———C(OH)}>N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man schüttelt Cyanurchlorid (S. 35) mit Natrium-malonsäurediäthylester in Alkohol und Äther, filtriert und läßt das Filtrat an feuchter Luft eindunsten (KOLB, *J. pr.* [2] **49**, 92). — Nadeln (aus Wasser). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. Leicht löslich in Ammoniak, Soda-Lösung und Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° [4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-essigsäure, Äthylchlorid und Kohlendioxyd. Das Silbersalz gibt beim Behandeln mit Methyljodid in Äther [6-Methoxy-4-oxo-dihydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäurediäthylester (S. 316). — $AgC_{10}H_{12}O_6N_3$. Krystalle. — $Ag_3C_{10}H_{10}O_6N_3$. Krystalle. Schwärzt sich beim Aufbewahren am Licht.

F. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

8-Oxy-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin]-carbonsäure-(6) bezw. **4.8-Dioxy-[benzo-1.2.3-triazin]-carbonsäure-(6)** $C_8H_5O_4N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. II. III. IV.

5.7-Dinitro-8-oxy-4-oxo-6-cyan-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] bezw. **5.7-Dinitro-4.8-dioxy-6-cyan-[benzo-1.2.3-triazin]** $C_8H_2O_6N_6$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. Fierz, Brütsch, *Helv.* **4** [1921], 377. — *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes der Isopurpursäure (Bd. XV, S. 61) mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung und nachfolgenden Lösen des Reaktionsprodukts in überschüssiger Kaliumcarbonat-Lösung (Nietzki, Petri, *B.* **33**, 1790; F., B.). — Die freie Säure wurde nicht rein erhalten (N., P.). — Die Alkalisalze liefern beim Eintragen in eine erwärmte Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure 2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure-amid-nitril (Bd. XIV, S. 640) (N., P.). — Die Salze kuppeln nicht mit aromatischen Aminen und Phenolen (N., P.). — $KC_8HO_6N_6$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz und verd. Salzsäure (N., P.). Goldgelbe Nadeln. Ist sehr explosiv. Explosionspunkt: ca. 210°. — $K_2C_8O_6N_6$. Bräunlichgelbe Prismen. Ist etwas weniger explosiv als das Monokaliumsalz (N., P.). — Bariumsalz $BaC_8O_6N_6+H_2O$. Schwer löslich (N., P.).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

[6-Oxy-4-oxo-dihydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure („Dioxycyanurmalonsäure") $C_6H_5O_6N_3 = N<^{CO-NH}_{C(OH)\cdot N}>C\cdot CH(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit [4.6-Dioxo-tetrahydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure, S. 315.

[6-Methoxy-4-oxo-dihydro-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{15}O_6N_3 = N<^{CO-NH}_{C(O\cdot CH_3)\cdot N}>C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Silbersalzes des [4.6-Dioxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-malonsäure-diäthylesters mit Methyljodid in Äther (Kolb, *J. pr.* [2] **49**, 94). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 168—171° (Zers.). Leicht löslich in Ammoniak.

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N_3S$.

Benztriazol-sulfonsäure-(5 bezw. 6) $C_6H_5O_3N_3S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. $HO_3S \cdot C_6H_3 < {N \atop NH} > N$ II. $HO_3S \cdot C_6H_3 < {NH \atop N} > N$

1-Oxy-benztriazol-sulfonsäure-(6), Benzazimidol-sulfonsäure-(6) $C_6H_5O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) mit überschüssiger Natronlauge (NIETZKI, BRAUNSCHWEIG, *B.* **27**, 3384). — $NaC_6H_4O_4N_3S + H_2O$. Nadeln. Schwerer löslich als das Dinatriumsalz. — $Na_2C_6H_3O_4N_3S + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

$HO_3S \cdot C_6H_3 < {N(OH) \atop N} > N$

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N_3S$.

4.5-Azimino-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3N_3S$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4), Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (BASF, D.R.P. 147852; *C.* **1904** I, 132; *Frdl.* **7**, 131). — Findet Verwendung zur Darstellung von Monoazofarbstoffen durch Kuppeln mit Diazoverbindungen in Soda-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 143387; *C.* **1903** II, 405; *Frdl.* **7**, 388).

III. (N=N–NH-Brücke an C4/C5 des Naphthalins, SO_3H) IV. (HN–N=N-Brücke, SO_3H)

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N_3S$.

7-Methyl-3-[3-sulfo-phenyl]-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_{13}O_3N_3S$, Formel V bezw. VI (R = H).

V. $CH_3 \cdot C_6H_3$ (=N–CH·$C_6H_4 \cdot SO_3H$, =N–N·R) VI. $CH_3 \cdot C_6H_3$ (–N–CH·$C_6H_4 \cdot SO_3H$, –N–N·R)

2-p-Tolyl-7-methyl-3-[3-sulfo-phenyl]-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{21}H_{19}O_3N_3S$, Formel V bezw. VI ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$). Eine von NOELTING, WEGELIN (*B.* **30**, 2603) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **104**, 102; **107**, 16) als 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[3-sulfo-phenyl]-benzimidazol erkannt und dementsprechend Bd. XXV, S. 290 abgehandelt worden.

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N_3S$.

2-Methyl-4-phenyl-6-[x-sulfo-phenyl]-1.3.5-triazin $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von 2-Methyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin (S. 91) mit schwach rauchender Schwefelsäure (PINNER, *B.* 17, 2513; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 163). — Gelbe Körner. Bräunt sich bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser; schwer löslich in 25%iger Schwefelsäure. — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{16}H_{12}O_3N_3S)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

[Formel: $C_6H_4 \cdot SO_3H$-substituiertes Triazin mit C_6H_5 und CH_3]

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N_3S$.

3-Phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)]-sulfonsäure-(5')[1] $C_{17}H_{13}O_3N_3S$, Formel I bezw. II (R = H).

[Formeln I und II: HO_3S-Naphthalin mit N, N·R, CH·C_6H_5]

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-(1.2.4-triazin)]-sulfonsäure-(5') $C_{23}H_{17}O_3N_3S$, Formel I bezw. II ($R = C_6H_5$). Eine von GATTERMANN, SCHULZE (*B.* 30, 53) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, (*J. pr.* [2] 104, 102; 107, 16) als 1-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(5') erkannt und dementsprechend Bd. XXV, S. 291 abgehandelt worden.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6N_3S_2$.

Disulfonsäuren $C_{10}H_7O_6N_3S_2$.

1. *[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(3'.8')*[1] $C_{10}H_7O_6N_3S_2$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form.

[Formeln III, IV, V: Naphthotriazol-disulfonsäuren mit SO_3H-Gruppen; III: —N, NH, N; IV: =N, NH, =N; V: =N, N·C_6H_4·NH_2, =N]

2-[3-Amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(3'.8') $C_{16}H_{12}O_6N_4S_2$, Formel V. *B.* Man setzt m-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) in Soda-Lösung um, behandelt das Reaktionsgemisch mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 70—75° und kocht die erhaltene Nitrophenylnaphthotriazoldisulfonsäure mit Eisen und verd. Salzsäure (AGFA, D. R. P. 174548; *C.* 1907 I, 1003; *Frdl.* 8, 701). — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen Azofarbstoff, der zur Darstellung roter Farblacke dient.

2-[4-Amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(3'.8') $C_{16}H_{12}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit diazotiertem p-Nitro-anilin in saurer oder alkalischer Lösung, behandelt das Reaktionsprodukt mit Oxydationsmitteln und reduziert die erhaltene Nitrophenylnaphthotriazoldisulfonsäure mit sauren oder alkalischen Reduktionsmitteln (AGFA, D. R. P. 170513; *C.* 1906 II, 726; *Frdl.* 8, 700). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen zur Darstellung violetter Farblacke geeigneten Azofarbstoff.

[Formel: Naphthotriazol mit SO_3H, =N, N·C_6H_4·NH_2, =N, SO_3H]

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(4'.8')*[1]) $C_{10}H_7O_6N_3S_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. II.

2-[4-Amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(4'.8') $C_{16}H_{12}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) mit diazotiertem p-Nitro-anilin in saurer oder alkalischer Lösung, oxydiert das Reaktionsprodukt und behandelt die entstandene Nitrophenylnaphthotriazoldisulfonsäure mit sauren oder alkalischen Reduktionsmitteln (AGFA, D. R. P. 170477; *C.* **1906** II, 186; *Frdl.* **8**, 700). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen zur Herstellung roter Farblacke geeigneten Azofarbstoff.

3. *4.5-Azimino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)* $C_{10}H_7O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) in Natronlauge mit Natriumnitrit und Eintragen des Gemisches in verd. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 69963; *Frdl.* **3**, 467). — Rötliche Nadeln. — Liefert beim Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure auf 170° 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6).

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-21}O_6N_3S_2$.

3-Phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]-disulfonsäure-(5'.7')[1]) $C_{17}H_{13}O_6N_3S_2$, Formel III bezw. IV (R = H).

III. IV.

2-[4-Nitro-phenyl]-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]-disulfonsäure-(5'.7') $C_{23}H_{16}O_8N_4S_2$, Formel III bezw. IV (R = $C_6H_4\cdot NO_2$). Eine von WOODS (*J. Soc. chem. Ind.* **24**, 1284; *C.* **1906** I, 593) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **104**, 102; **107**, 16) als 3-[4-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-disulfonsäure-(5'.7') erkannt und dementsprechend Bd. XXV, S. 294 abgehandelt worden.

C. Trisulfonsäuren.

[Naphtho-1'.2':4.5-triazol]-trisulfonsäure-(3'.6'.8')[1]) $C_{10}H_7O_9N_3S_3$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Form.

V. VI.

2-[4-Amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-trisulfonsäure-(3'.6'.8') $C_{16}H_{12}O_9N_4S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit einer Lösung von diazotiertem p-Nitro-anilin in Gegenwart von Natriumacetat, versetzt das Reaktionsgemisch bei 50° mit Kaliumhypochlorit-Lösung und kocht die entstandene Nitrophenylnaphthotriazoltrisulfonsäure mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 146375; *C.* **1903** II, 1402; *Frdl.* **7**, 437). — Krystallpulver.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

D. Oxy-sulfonsäuren.

2-[4-Amino-phenyl]-8'-oxy-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-disulfonsäure-(3'.6') [1]) $C_{16}H_{12}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Amino-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-triazol]-trisulfonsäure-(3'.6'.8') mit 60%iger Natronlauge unter Druck auf 200° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 146375; *C.* **1903** II, 1402; *Frdl.* **7**, 437). — Gibt mit Diazoverbindungen substantive Monoazofarbstoffe, die sich auf der Faser diazotieren lassen.

2-[3-Amino-phenyl]-5'-oxy-3-phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2'.1':5.6-(1.2.4-triazin)]-sulfonsäure-(7') [1]) $C_{23}H_{18}O_4N_4S$, Formel I bezw. II. Eine von CASSELLA & Co. (D. R. P. 180031; *C.* **1907** I, 436; *Frdl.* **8**, 184) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **104**, 102; **107**, 16) als 3-[3-Amino-anilino]-5'-oxy-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-sulfonsäure-(7') erkannt und dementsprechend Bd. XXV, S. 298 abgehandelt worden.

E. Oxo-sulfonsäuren.

1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolthion-(5)-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{11}O_3N_3S_2$ = $HO_3S\cdot C\text{——}N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation von 1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolthion-(5) (S. 219) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 310). — $KC_{14}H_{10}O_3N_3S_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 343°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

VI. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+2}N_4$.

1. 3-Amino-Δ^2-1.2.4-triazolin $C_2H_6N_4 = \begin{matrix} H_2C\text{——}NH \\ HN\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$.

1.4-Diphenyl-3-anilino-Δ^2-1.2.4-triazolin $C_{20}H_{18}N_4 = \begin{matrix} H_2C\text{——}N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil, S. 131.

2. 3-Amino-5-methyl-Δ^2-1.2.4-triazolin $C_3H_8N_4 = \begin{matrix} H_2N\cdot C\text{——}NH \\ N\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.4-Diphenyl-3-anilino-5-methyl-Δ^2-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot C\text{————}N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.4-Diphenyl-5-methyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil, S. 132.

2. Monoamine $C_nH_{2n}N_4$.

1. Amine $C_2H_4N_4$.

1. ***4 (bezw. 5)-Amino-1.2.3-triazol*** $C_2H_4N_4 = \begin{matrix} HC\text{===}C\cdot NH_2 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot NH_2 \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{===}C\cdot NH_2 \\ N:N\cdot NH \end{matrix}$.

4(bezw. 5)-Anilino-1.2.3-triazol $C_8H_8N_4 = \begin{matrix} HC\text{===}C\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 1.2.3-Triazolon-(4)-anil, S. 134.

2-Phenyl-4-amino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-amino-osotriazol $C_8H_8N_4 = \begin{matrix} HC\text{————}C\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid, S. 135.

2. ***3 (bezw. 5)-Amino-1.2.4-triazol*** $C_2H_4N_4 = \begin{matrix} HC\text{===}N \\ HN\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{——}NH \\ N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1.2.4-Triazolon-(3)-imid, S. 137.

1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol $C_8H_8N_4 = \begin{matrix} HC\text{===}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid, S. 140.

1-Phenyl-5-amino-1.2.4-triazol $C_8H_8N_4 = \begin{matrix} HC\text{————}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid, S. 140.

4-Phenyl-3-anilino-1.2.4-triazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $\frac{HC—N\cdot C_6H_5}{N\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5}$ ist desmotrop mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-anil, S. 140.

3(bezw. 5)-Benzalamino-1.2.4-triazol $C_9H_8N_4$ = $\frac{HC{=}N}{HN\cdot N:C\cdot N:CH\cdot C_6H_5}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Amino-1.2.4-triazol (S. 137) mit Benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Pyridin (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 833). — Feinkrystallinisch. F: 210°. Sehr schwer löslich.

3(bezw. 5)-[3-Nitro-benzalamino]-1.2.4-triazol $C_9H_7O_2N_5$ = $\frac{HC{=}N}{HN\cdot N:C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-1.2.4-triazol und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1273). — Krystalle. Erweicht bei 203°; F: 211°. Unlöslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol.

1-Phenyl-3-benzalamino-1.2.4-triazol $C_{15}H_{12}N_4$ = $\frac{HC{=}N}{C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot N:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-amino-1.2.4-triazol (S. 140) und Benzaldehyd in Alkohol (CUNEO, *G.* **29** I, 23). — Krystalle. F: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther.

3(bezw. 5)-Salicylalamino-1.2.4-triazol $C_9H_8ON_4$ = $\frac{HC{=}N}{HN\cdot N:C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-1.2.4-triazol und Salicylaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1272). — Krystalle. Erweicht bei 175°; F: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

3(bezw. 5)-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-1.2.4-triazol, 1-[1.2.4-Triazolyl-(3 bezw. 5)]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{18}O_4N_4$ = $\frac{HC{=}N}{HN\cdot N:C\cdot N}\Big\langle{C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-1.2.4-triazol mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4644). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, löslich in siedendem Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin.

2. Amine $C_3H_6N_4$.

1. ***5(bezw. 4)-Amino-4(bezw. 5)-methyl-1.2.3-triazol*** $C_3H_6N_4$ = $\frac{H_2N\cdot C{=}C\cdot CH_3}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\frac{H_2N\cdot C—C\cdot CH_3}{N\cdot NH\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Form.

2-Phenyl-5-amino-4-methyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-amino-C-methyl-osotriazol $C_9H_{10}N_4$ = $\frac{H_2N\cdot C—C\cdot CH_3}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid, S. 145.

2. ***4(bezw. 5)-Aminomethyl-1.2.3-triazol*** $C_3H_6N_4$ = $\frac{HC{=}C\cdot CH_2\cdot NH_2}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\frac{HC—C\cdot CH_2\cdot NH_2}{N\cdot NH\cdot N}$ bezw. weitere desmotrope Form.

2-Phenyl-4-aminomethyl-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-aminomethyl-osotriazol $C_9H_{10}N_4$ = $\frac{HC—C\cdot CH_2\cdot NH_2}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 2-Phenyl-1.2.3-triazol-thiocarbonsäure-(4)-amid mit Zink und konz. Salzsäure (JONAS, v. PECHMANN, *A.* **262**, 300). — Flüssig. Kp_{100}: 222—223°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Zieht an der Luft begierig Kohlendioxyd an. — $C_9H_{10}N_4 + HCl$. Tafeln. F: 228—229°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_{10}N_4 + H_2CO_3$.

3. ***5(bezw. 3)-Amino-3(bezw. 5)-methyl-1.2.4-triazol*** $C_3H_6N_4$ = $H_2N\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ bezw. $H_2N\cdot C{-\!-}NH$ / $N\cdot N:C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Methyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid, S. 145.

1-Phenyl-3-amino-5-methyl-1.2.4-triazol $C_9H_{10}N_4$ = $H_2N\cdot C{-\!-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid, S. 147.

4-Phenyl-5-anilino-3-methyl-1.2.4-triazol $C_{15}H_{14}N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C{-\!-}N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 4-Phenyl-3-methyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil, S. 147.

3. Monoamine $C_nH_{2n-2}N_4$.

1. **2-Amino-1.3.5-triazin** $C_3H_4N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Imino-dihydro-1.3.5-triazin, S. 152.

2. **6-Amino-2.4-dimethyl-1.3.5-triazin** $C_5H_8N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Imino-2.4-dimethyl-dihydro-1.3.5-triazin, S. 154.

3. **Amin** $C_7H_{12}N_4 = CH_3\cdot C<^{CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)}_{N{-\!-}N{=\!=}C(NH_2)}>N$ ist desmotrop mit der Verbindung $CH_3\cdot C<^{CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)}_{N{-\!-}NH{-\!-}C(:NH)}>N$, S. 156.

4. Monoamine $C_nH_{2n-6}N_4$.

1. **Amine** $C_6H_6N_4$.

1. ***4(bezw. 7)-Amino-benztriazol*** $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

6(bezw. 5)-Nitro-4(bezw. 7)-amino-benztriazol $C_6H_5O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln des aus 5-Nitro-1.2.3-triamino-benzol und Eisessig-Essigsäureanhydrid entstandenen Monoacetylderivats mit salpetriger Säure und folgender Verseifung (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 30, 544). — Dunkelgelbe, unschmelzbare Nadeln. — Liefert beim Diazotieren und Kochen der Diazonium-Verbindung mit Alkohol 5-Nitro-benztriazol.

2. ***5(bezw. 6)-Amino-benztriazol*** $C_6H_6N_4$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-benztriazol mit Zinnchlorür (NIETZKI, PRINZ, *B.* 26, 2956) oder

I. II. III.

Zinn (ZINCKE, *A.* 311, 290) und Salzsäure. — Blättchen (aus Wasser). F: 162° (N., P.; Z.). — Bei der Einw. von Chlor auf 5-Amino-benztriazol oder sein Zinndoppelsalz in Eisessig + konz. Salzsäure entsteht 4.6.6.7-Tetrachlor-5-oxo-5.6-dihydro-benztriazol (S. 158) (Z.). Beim Versetzen einer Lösung des Hydrochlorids mit Natriumnitrit erhält man 5-Amino-[4.5'-azobenztriazol] (S. 342) (N., P.). Diazotierte Sulfanilsäure gibt bei Gegenwart von Natriumacetat [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[5-amino-benztriazol] (S. 342) (N., P.). — $C_6H_6N_4 + HCl$. *B.* Beim Erhitzen des Salzes $C_6H_6N_4 + 2HCl$ auf 100° (N., P.). — $C_6H_6N_4 + 2HCl$ (N., P.). — $C_6H_6N_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (N., P.). — $AgC_6H_5N_4$. Gelatinöser Niederschlag (N., P.).

1-Methyl-5-amino-benztriazol $C_7H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-benztriazol mit Zinn und Salzsäure (PINNOW, KOCH, *B.* 30, 2852). — Schuppen (aus Alkohol oder Benzol). F: 180°. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Chloroform und Wasser. — $C_7H_8N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 249°. — $2C_7H_8N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 292°. — Pikrat $C_7H_8N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 237°.

1-Methyl-5-dimethylamino-benztriazol $C_9H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von [1-Methyl-5-dimethylamino-benztriazol]-mono-brommethylat mit Ammoniak (D: 0,91) im Rohr auf 180—185° (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2855). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90°. Kaum löslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — $C_9H_{12}N_4 + HCl + HgCl_2$. Prismen. F: 174—175°. — **Pikrat** $C_9H_{12}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181°.

[1-Methyl-5-dimethylamino-benztriazol]-mono-hydroxymethylat $C_{10}H_{16}ON_4 = C_9H_{12}N_4[(CH_3)(OH)]$. *B.* Das Bromid entsteht bei längerem Erhitzen von 1-Methyl-5-amino-benztriazol-hydrobromid mit Methanol auf 135° (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2854). — $C_{10}H_{15}N_4 \cdot Cl + HCl + HgCl_2$. Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 195° (P., K., *B.* **30**, 2859). Dissoziiert in wäßr. Lösung. — $C_{10}H_{15}N_4 \cdot Br$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 262°. Leicht löslich in Wasser und heißen Alkoholen, schwer bis unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — **Pikrat** $C_{10}H_{15}N_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° bis 170°.

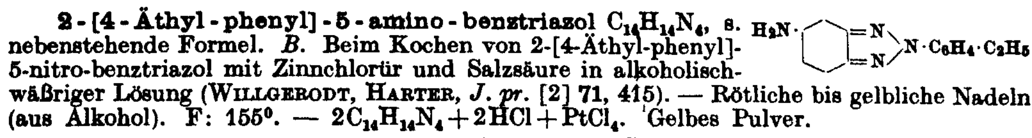
1-Phenyl-5-amino-benztriazol $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-nitro-benztriazol mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (ZINCKE, *A.* **313**, 264) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, ALMENRÄDER, *B.* **28**, 2972; DELÉTRA, ULLMANN, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **17**, 88; *C.* **1904** I, 1570; *A.* **332**, 99). — Nadeln. F: 159° (N., A.), 158—159° (Z.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol, Benzin und Äther (Z.). — Liefert bei der Destillation (U., *B.* **31**, 1697) oder beim Erhitzen in Paraffinöl auf 320—330° (D., U.) 3-Amino-carbazol. Bei der Einw. von Chlor auf das Zinndoppelsalz in Eisessig + konz. Salzsäure erhält man 1-Phenyl-4.4.6.6.7-pentachlor-5-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (Z.). — $C_{12}H_{10}N_4 + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure) (Z.). — $2C_{12}H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich (N., A.).

2-Phenyl-5-amino-benztriazol $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-5-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **25**, 899; WILLGERODT, *J. pr.* [2] **46**, 131) oder Zinn (ZINCKE, *A.* **370**, 302) in alkoholisch-salzsaurer Lösung. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (K., M.; Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig mit hellgelber Farbe (K., M.). Fluoresciert in Wasser grün, in Alkohol blaugrün, in Äther ultramarinblau, in Benzol und Chloroform violett (K., M.), in Aceton blau (K., *B.* **37**, 3581); die Lösung in Schwefelkohlenstoff fluoresciert nicht (K., M.). Über die Änderung der Fluorescenzfarbe mit dem Lösungsmittel vgl. LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41**, 2509. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsulfat-Lösung mit Alkohol 2-Phenyl-benztriazol (K., M.). — $2C_{12}H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (W.).

5(bezw. 6)-[2.4-Dinitro-anilino]-benztriazol $C_{12}H_8O_4N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf 5-Amino-benztriazol (AGFA, D. R. P. 121156; *C.* **1901** I, 1397; *Frdl.* **6**, 707). — Krystalldrusen (aus Eisessig durch Wasser). F: 248—249° (unter Aufschäumen). Schwer löslich in Wasser, Benzol und heißem Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig. Die Lösung in Soda ist bräunlichgelb, die Lösung in Natronlauge braunorange; aus diesen Lösungen fällt Kochsalz das Natriumsalz. — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein olivbrauner Baumwollfarbstoff.

2-Phenyl-5-amino-benztriazol-3-oxyd $C_{12}H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-5-carbäthoxyamino-benztriazol-3-oxyd mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 189). — Goldgelbe Blättchen oder grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — **Hydrochlorid.** Farblos. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2-p-Tolyl-5-amino-benztriazol $C_{13}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-p-Tolyl-5-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] **55**, 391; **60**, 73, 98). — Krystallisiert aus Alkohol gewöhnlich in gelben Blättchen, manchmal in grünlichen Nadeln. F: 212—213°. Die Lösungen in neutralen organischen Mitteln sind meist gelb und fluorescieren; die Lösungen in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Säuren fluorescieren nicht (W., K., *J. pr.* [2] **60**, 99). — **Salze:** W., K., *J. pr.* [2] **60**, 100. — $C_{13}H_{12}N_4 + HCl$. Krystallinisches, graues Pulver. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_4 + H_2SO_4$. Schmutzigweiß, amorph. — $C_{13}H_{12}N_4 + HNO_3$. Gelbes Pulver. — $2C_{13}H_{12}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Pulver.



2-[4-Äthyl-phenyl]-5-amino-benztriazol $C_{14}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[4-Äthyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung (WILLGERODT, HARTER, *J. pr.* [2] 71, 415). — Rötliche bis gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. — $2C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-amino-benztriazol $C_{14}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[2.5-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] 71, 405). — Grünes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 195°. — $2C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrotes Pulver.

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-amino-benztriazol $C_{15}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] 71, 392). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147—148°. — $C_{15}H_{16}N_4 + HCl$. Schmutzigweißes, amorphes Pulver. F: 247,5° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Spaltet bei 100° Chlorwasserstoff ab. — $2C_{15}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in siedendem Wasser. — $2C_{15}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver.

5 (bezw. 6)-Acetamino-benztriazol $C_8H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-benztriazol mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, PRINZ, *B.* 26, 2957). Aus 1-Acetyl-5-acetamino-benztriazol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim mehrfachen Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure, am besten bei kurzem Erwärmen mit geringen Mengen konz. Salzsäure auf 35° (BÜLOW, MANN, *B.* 30, 987). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Essigsäure). F: 248° (N., P.; ZINKE, *A.* 311, 293), 241° (B., M.). Löst sich unverändert in Soda-Lösung (Z.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Amino-benztriazol (B., M.).

1-Methyl-5-acetamino-benztriazol $C_9H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-5-amino-benztriazol mit Eisessig (PINNOW, KOCH, *B.* 30, 2853). — Nadeln (aus Wasser). F: 237°. Löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

1-Phenyl-5-acetamino-benztriazol $C_{14}H_{12}ON_4$. s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf 1-Phenyl-5-amino-benztriazol (NIETZKI, ALMENRÄDER, *B.* 28, 2972). — Nadeln. F: 266°.

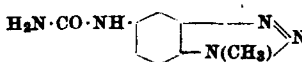
2-Phenyl-5-acetamino-benztriazol $C_{14}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 2-Phenyl-5-amino-benztriazol (ZINCKE, *A.* 370, 303). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 192°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

2-Phenyl-5-acetamino-benztriazol-3-oxyd $C_{14}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-5-amino-benztriazol-3-oxyd und Essigsäureanhydrid in der Kälte (WERNER, PETERS, *B.* 39, 189). — Nadeln (aus Wasser). F: 233°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol.

1-Acetyl-5-acetamino-benztriazol $C_{10}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Versetzen einer angesäuerten Lösung von 2-Amino-1.4-bis-acetamino-benzol mit Natriumnitrit (BÜLOW, MANN, *B.* 30, 986). Beim Kochen von 5-Amino-benztriazol-hydrochlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* 311, 293). — Nadeln (aus verd. Essigsäure), Krystalle (aus siedendem Toluol). F: 185° (Z.). Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol (Z.). — Geht leicht in 5-Acetamino-benztriazol (s. o.) über (B., M.; Z.).

1-Methyl-5-benzamino-benztriazol $C_{14}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Methyl-5-amino-benztriazol in Benzol in Gegenwart von Natriumcarbonat (PINNOW, KOCH, *B.* 30, 2853). — Blättchen (aus Alkohol). F: 228,5°. Fast unlöslich in Benzol und Äther, sehr leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Chloroform und Essigester.

1-Methyl-5-ureido-benztriazol, [1-Methyl-benztriazolyl-(5)]-harnstoff $C_8H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-amino-benztriazol-hydro-



chlorid mit Kaliumcyanat in Wasser (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2853). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

1-Methyl-5-[ω-phenyl-ureido]-benztriazol, N-Phenyl-N'-[1-methyl-benztriazolyl-(5)]-harnstoff $C_{14}H_{13}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Phenylisocyanat auf 1-Methyl-5-amino-benztriazol in Aceton (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2854). — Prismen (aus Methanol). Schmilzt nicht bis 305°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Essigester, Wasser und heißem Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin.

1-Methyl-5-[ω-phenyl-thioureido]-benztriazol, N-Phenyl-N'-[1-methyl-benztriazolyl-(5)]-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-5-amino-benztriazol und Phenylsenföl in Alkohol (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2854). — Krystallschuppen (aus Alkohol). F: 227—228°. Unlöslich in Äther und Wasser, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

2-Phenyl-5-carbäthoxyamino-benztriazol-3-oxyd $C_{15}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Azids des 2-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5)-3-oxyds in alkoh. Lösung (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 188). — Blaßgelbe Nadeln. F: 215°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. — Beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge erhält man 2-Phenyl-5-amino-benztriazol-3-oxyd.

1-[5.7-Disulfo-naphthyl-(2)]-5-amino-benztriazol, 6-[5-Amino-benztriazolyl-(1)]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) $C_{16}H_{12}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-[4-Nitro-2-amino-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 783) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Reduktion der erhaltenen 6-[5-Nitro-benztriazolyl-(1)]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 214658; *C.* **1909** II, 1513; *Frdl.* **9**, 401). — Graue Nadeln. — Liefert eine in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung.

1-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-5-amino-benztriazol, 6-[5-Amino-benztriazolyl-(1)]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{12}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-[5.7-Disulfo-naphthyl-(2)]-5-amino-benztriazol mit konz. Kalilauge (1:1) im Rohr auf 180—190° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 214658; *C.* **1909** II, 1513; *Frdl.* **9**, 401). — Graues, krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser. — Gibt eine schwer lösliche Diazoverbindung, die mit Soda-Lösung einen bordeauxroten Farbstoff liefert.

1-[4-Amino-phenyl]-5-amino-benztriazol $C_{12}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Eisen und Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 85388; *Frdl.* **4**, 77) oder von 1-[4-Amino-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (H. F., D. R. P. 87337; *Frdl.* **4**, 79). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 153° (H. F., D. R. P. 85388). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Benzol (H. F., D. R. P. 85388). — Verwendung für Azofarbstoffe: H. F., D. R. P. 86450; *Frdl.* **4**, 988. — $C_{12}H_{11}N_5 + 2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 85388).

1-[4(?)-Amino-2-methyl-phenyl]-5-amino-benztriazol $C_{13}H_{13}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4(?)-Nitro-2-methyl-phenyl]-5-nitro-benztriazol mit Eisen und Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 85388; *Frdl.* **4**, 77). — Prismen (aus viel Benzol). F: 155°.

1-Oxy-6-amino-benztriazol, 6-Amino-benzazimidol $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Oxy-6-nitro-benztriazol mit Zinn und konz. Salzsäure (CURTIUS, MAYER, *J. pr.* [2] **76**, 395). — Unbeständig. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat eine violette Verbindung; in stark saurer Lösung entsteht die (nicht isolierte) Diazoverbindung. — $C_6H_6ON_4 + HCl$. Rosa Pulver. F: 220° (Verkohlung). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol, Ligroin und Alkohol. — Acetat $C_6H_6ON_4 + C_2H_4O_2$. *B.* Beim Kochen von 6-Amino-benzazimidol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (C., M.). Rosa Prismen. Verpufft bei 235—236°, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

1-Oxy-6-diacetamino-benztriazol, 6-Diacetamino-benzazimidol $C_{10}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim wiederholten Eindampfen von 1-Oxy-6-amino-benztriazol mit überschüssigem Acetanhydrid (CURTIUS, MAYER, *J. pr.* [2] 76, 397). — Fast farblose Masse. F: ca. 202° (Zers.). Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig 1-Oxy-6-amino-benztriazol-acetat.

2-Phenyl-6-chlor-5-amino-benztriazol $C_{12}H_9N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-6-chlor-5-nitro-benztriazol mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (ZINCKE, *A.* 370, 303). — Bräunlichgelbe Blättchen oder Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 221—222°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Die Lösungen fluorescieren.

2-Phenyl-6-chlor-5-acetamino-benztriazol $C_{14}H_{11}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf 2-Phenyl-6-chlor-5-amino-benztriazol in Gegenwart von Natriumacetat (ZINCKE, *A.* 370, 304). — Nadeln (aus Eisessig). F: 221°.

1-Methyl-4 (oder 6)-nitro-5-dimethylamino-benztriazol $C_9H_{11}O_2N_5$, Formel I oder II. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von 1-Methyl-5-dimethylamino-benztriazol mit Natriumnitrit-Lösung (PINNOW, KOCH, *B.* 30, 2856). — Orangerote Prismen (aus Methanol). F: 141°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Aceton, Chloroform, heißem Benzol und Alkohol. 1 Tl. löst sich in 250 Tln. siedendem Wasser.

2. Amine $C_7H_8N_4$.

1. ***7 (bezw. 4)-Amino-4 (bezw. 7)-methyl-benztriazol*** $C_7H_8N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form.

1-Acetyl-4-[methyl-acetyl-amino]-7-methyl-benztriazol $C_{12}H_{14}O_2N_4$, Formel V. *B.* Aus 3-Amino-2-acetamino-4-[methyl-acetyl-amino]-toluol und Natriumnitrit in Salzsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] 62, 519). — Nadeln (aus Methanol). F: 169°. Leicht löslich in heißen Alkoholen, schwer in Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

2. ***7 (bezw. 4)-Amino-5 (bezw. 6)-methyl-benztriazol*** $C_7H_8N_4$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen.

7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol $C_8H_{10}N_4$, Formel VII. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-1.5-dimethyl-benztriazol mit Zinkstaub in alkoh. Essigsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] 63, 361). — Nadeln (aus Benzol). F: 133,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in heißem Wasser und Benzol, kaltem Chloroform und Essigester. — $C_8H_{10}N_4 + HCl + H_2O$. Graue Krystalle. Wird beim Entwässern gelb.

7-Benzalamino-1.5-dimethyl-benztriazol $C_{15}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol und Benzaldehyd (PINNOW, *J. pr.* [2] 63, 361). — Gelbgrüne Prismen (aus Aceton). F: 151,5—152,5° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Toluol und heißem Aceton, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol und eine schwer lösliche Base (F: 278°); in gelinder Wärme erhält man nur 7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol.

4 (oder 6)-Chlor-7-amino-1.5-dimethyl-benztriazol $C_8H_9N_4Cl$, Formel VIII oder IX. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-1.5-dimethyl-benztriazol mit Zinn und Salzsäure (PINNOW, *J. pr.* [2] 63, 361). — Krystalle (aus Methanol). F: 189—190° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Aceton, leicht in heißem Alkohol.

3. **3-Amino-5-phenyl-Δ^2-1.2.4-triazolin** $C_8H_{10}N_4$ = $H_2N\cdot C$——NH / $N\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$.

3-Anilino-1.4.5-triphenyl-Δ^2-1.2.4-triazolin $C_{26}H_{22}N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C$——$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil, S. 159.

5. Monoamine $C_nH_{2n-8}N_4$.

Amine $C_8H_8N_4$.

1. ***5(bezw. 4)-Amino-4 (bezw. 5)-phenyl-1.2.3-triazol*** $C_8H_8N_4$ = $H_2N\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $H_2N\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot NH$ bezw. weitere desmotrope Form.

5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $H_2N\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$ ist desmotrop mit 1.4-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(5)-imid, S. 167.

4-Amino-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $H_2N\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-imid, S. 167.

5 (bezw. 4)-Anilino-4 (bezw. 5)-phenyl-1.2.3-triazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $HN\cdot N:N$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 4-Phenyl-1.2.3-triazolon-(5)-anil, S. 167.

5-Benzalamino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol $C_{21}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:N$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol mit Benzaldehyd auf 120° (DIMROTH, *B.* **35**, 4059). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 175°.

2. ***5 (bezw. 3)-Amino-3 (bezw. 5)-phenyl-1.2.4-triazol*** $C_8H_8N_4$ = $H_2N\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N:C\cdot C_6H_5$ bezw. $H_2N\cdot C$——N / $N\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ bezw. $H_2N\cdot C$——NH / $N\cdot N:C\cdot C_6H_5$.

3-Amino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{14}H_{12}N_4$ = $H_2N\cdot C$——N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3)-imid, S. 169.

5-Anilino-3.4-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{20}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C$——$N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N:C\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5)-anil, S. 171.

3-Methylanilino-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol $C_{21}H_{18}N_4$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C$——N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von S.N-Dimethyl-N-phenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff mit Phenylhydrazin in Alkohol + Benzol (WHEELER, BEARDSLEY, *Am.* **29**, 81). — Platten. F: 202—203° (Aufschäumen). Sehr schwer löslich in Alkohol.

6. Monoamine $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. **6-Amino-3-phenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_{13}H_{12}N_4$, Formel I bezw. II.

I. $H_2N\cdot C_6H_3<^{=N-CH\cdot C_6H_5}_{-N=\ NH}$ II. $H_2N\cdot C_6H_3<^{N-CH\cdot C_6H_5}_{N-NH}$ III. $H_2N\cdot C_6H_3<^{N-CH\cdot C_6H_5}_{N-N\cdot C_6H_5}$

6-Amino-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{19}H_{16}N_4$, Formel III. Eine von NOELTING, WEGELIN (*B.* **30**, 2596) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 39) als 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol (Bd. XXV, S. 338) erkannt worden.

2. **6-Amino-5-methyl-3-phenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin]** $C_{14}H_{14}N_4$, Formel I bezw. II.

I. $H_2N \cdot C_6H_2(CH_3) \langle {N \atop NH} \rangle$ ... $CH \cdot C_6H_5$ II. III. $H_2N \cdot$ ... $CH \cdot C_6H_5$ ... $N \cdot C_6H_5$

6-Amino-5-methyl-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{20}H_{18}N_4$, Formel III. Eine von PERUCCHETTI (*Ch. Z.* **26**, 28) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der Arbeiten von O. FISCHER (*J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16) als 1-Anilino-5-amino-4-methyl-2-phenyl-benzimidazol (Bd. XXV, S. 342) aufzufassen.

7. Monoamine $C_nH_{2n-18}N_4$.

5-Amino-1.5;2.3-diphenylen-Δ^3-(1.2.4-triazolin) $C_{14}H_{10}N_4$ = $C_6H_4\langle{C(NH_2)\cdot N:C \atop N\text{———}N}\rangle C_6H_4$(?). *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzonitril mit Zinkstaub und verd. Essigsäure bei ca. 30°, neben 2-Amino-benzamid und o-Azoxybenzonitril (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 152). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigester und Benzol in der Hitze. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 180° die entsprechende Oxy-Verbindung (S. 119), beim Kochen mit Natriumnitrit und Eisessig deren Nitroverbindung. — $C_{14}H_{10}N_4+HCl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 277° (unkorr.).

Acetylderivat $C_{16}H_{12}ON_4$ = $C_6H_4\langle{C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N:C \atop N\text{———}N}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Aus vorstehendem Amin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 153). — Gelbe Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 269—270° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Isoamylalkohol, schwer in Alkohol, Essigester und Benzol.

Benzoylderivat $C_{21}H_{14}ON_4$ = $C_6H_4\langle{C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C \atop N\text{———}N}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Amins $C_{14}H_{10}N_4$ mit Benzoylchlorid auf 180° (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 153). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 255—256° (unkorr.). Schwer oder unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol.

2. Amine $C_{15}H_{12}N_4$.

1. ***3-Amino-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin*** $C_{15}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Imino-5.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin, S. 186.

(C_6H_5, C_6H_5, N, N, N, NH_2)

2. ***6-Amino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin*** $C_{15}H_{12}N_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 6-Imino-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin, S. 186.

IV. C_6H_5; N N; $H_2N\cdot$ N $\cdot C_6H_5$ V. C_6H_5; N N; $C_6H_5\cdot NH\cdot$ N $\cdot C_6H_5$

6-Anilino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{21}H_{16}N_4$, Formel V, ist desmotrop mit 6-Phenylimino-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin, S. 187.

8. Monoamine $C_nH_{2n-20}N_4$.

3-Amino-[phenanthreno-9'.10':5.6-(1.2.4-triazin)] [1]) $C_{15}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Imino-2.3-dihydro-[phenanthreno-9'.10':5.6-(1.2.4-triazin)], S. 189.

(N, N, N, NH_2)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n+1}N_5$.

Diamine $C_2H_5N_5$.

1. ***4.5-Diamino-1.2.3-triazol*** $C_2H_5N_5$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C{=\!=}C\cdot NH_2 \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C{-\!-\!-}C\cdot NH_2 \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$

2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-diamino-osotriazol $C_8H_9N_5$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C{-\!-\!-}C\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-4.5-diimino-1.2.3-triazolidin, S. 190.

2-Phenyl-4.5-bis-benzalamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-bis-benzalamino-osotriazol $C_{22}H_{17}N_5$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C{-\!-\!-}C\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-C.C-diamino-osotriazol mit Benzaldehyd in Eisessig (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 146). — Gelbe Prismen (aus Eisessig oder Toluol). F: 162°. Sehr leicht löslich in Chloroform und siedendem Toluol, löslich in Benzol und Essigester, schwer löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Essigsäure, verd. Mineralsäuren, Alkalilaugen, Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen. — Spaltet beim Behandeln mit Säuren Benzaldehyd ab.

2-Phenyl-4.5-bis-salicylalamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-bis-salicylalamino-osotriazol $C_{22}H_{17}O_2N_5$ = $\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C{-\!-\!-}C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 146). — Gelbe Nadeln. F: 210°. Löslich in Alkalilauge.

2. ***3.5-Diamino-1.2.4-triazol (Guanazol)*** $C_2H_5N_5$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C{-\!-}NH \\ N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.5-Diimino-1.2.4-triazolidin, S. 193.

1-Phenyl-3 (oder 5)-amino-5 (oder 3)-benzalamino-1.2.4-triazol (Phenyl-benzal-guanazol) $C_{15}H_{13}N_5$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5(oder 3)-benzalamino-1.2.4-triazolon-(3 oder 5)-imid, S. 335.

3.4.5-Triamino-1.2.4-triazol (4-Amino-guanazol, Guanazin) $C_2H_6N_6$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C{-\!-}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N:C\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Amino-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, S. 206.

2. Diamine $C_nH_{2n-1}N_5$.

1. **2.4-Diamino-1.3.5-triazin, Formoguanamin** $C_3H_5N_5$, Formel I, ist desmotrop mit 2.4-Diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 225.

I. Triazinring mit NH_2 und $\cdot NH_2$; II. Triazinring mit NC_5H_{10} und $\cdot NH_2$; III. Triazinring mit NH_2, $Cl\cdot$ und $\cdot NH_2$.

2-Amino-4-piperidino-1.3.5-triazin $C_8H_{13}N_5$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Piperidino-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin, S. 336.

6-Chlor-2.4-diamino-1.3.5-triazin $C_3H_4N_5Cl$, Formel III, ist desmotrop mit 6-Chlor-2.4-diimino-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 225.

2. **4.6-Diamino-2-methyl-1.3.5-triazin, Acetoguanamin** $C_4H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Diimino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 229.

(Formel: Triazinring mit NH_2, $H_2N\cdot$ und $\cdot CH_3$)

3. Diamine $C_nH_{2n-5}N_5$.

Diamine $C_6H_7N_5$.

1. ***4.5 (bezw. 6.7)-Diamino-benztriazol*** $C_6H_7N_5$, Formel I, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. FRIES, EMPSON, *A.* **389** [1912], 350. — *B.* Das Dihydrochlorid entsteht bei der Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[5-amino-benztriazol] (S. 342) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, PRINZ, *B.* **26**, 2959). — Die freie Base oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung (N., P.). Das Dihydrochlorid gibt mit salpetriger Säure eine Verbindung $C_6H_4N_8$ (Formel II) (Syst. No. 4187) (N., P.). Mit Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) liefert das Dihydrochlorid eine Verbindung $C_{11}H_5O_3N_5$ (Formel III) (Syst. No. 4187) (N., P.). — $C_6H_7N_5 + 2HCl$. Goldgelbe Blättchen (aus Salzsäure) (N., P.).

I. (Formel) II. (Formel) III. (Formel)

2. ***Derivat des 4.5 (bezw. 6.7)-Diamino-benztriazols*** $C_6H_7N_5$ (Formel I) ***oder des 5.6-Diamino-benztriazols*** $C_6H_7N_5$, Formel IV.

IV. (Formel) V. (Formel) VI. (Formel)

1-Methyl-4(oder 6)-amino-5-dimethylamino-benztriazol $C_9H_{13}N_5$, Formel V oder VI. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-4(oder 6)-nitro-5-dimethylamino-benztriazol (S. 327) mit Zinkstaub und Essigsäure bei 50° (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2858). — $C_9H_{13}N_5 + HCl + ZnCl_2$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 276°.

4. Diamine $C_nH_{2n-11}N_5$.

4.6-Diamino-2-styryl-1.3.5-triazin, Benzalacetoguanamin $C_{11}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Diimino-2-styryl-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 237.

5. Diamine $C_nH_{2n-13}N_5$.

6-Amino-3-aminophenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{13}H_{13}N_5$, Formel VII bezw. VIII.

VII. (Formel) VIII. (Formel) IX. (Formel)

2-Phenyl-6-amino-3-aminophenyl-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{19}H_{17}N_5$, Formel IX, ist als 1-Anilino-5-amino-2-aminophenyl-benzimidazol (Bd. XXV, S. 399, 400) erkannt worden.

C. Triamine.

1. Triamine $C_nH_{2n}N_6$.

2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin, Melamin $C_3H_6N_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Triimino-hexahydro-1.3.5-triazin, Isomelamin, S. 245.

2.4.6-Tris-dimethylamino-1.3.5-triazin, Hexamethylmelamin $C_9H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von Cyanurchlorid (S. 35) mit salzsaurem Dimethylamin oder salzsaurem Trimethylamin (HOFMANN, *B.* **18**, 2773). — Nadeln (aus Alkohol). F:

171—172°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Dimethylamin und Cyanursäure. — $2C_9H_{18}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

2.4.6-Tris-diäthylamino-1.3.5-triazin, Hexaäthylmelamin $C_{15}H_{30}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cyanurchlorid und Diäthylamin unter Kühlung (HOFMANN, *B.* 18, 2777). — Löslich in Alkohol und Salzsäure. — Wird von konz. Salzsäure bei 150° in Diäthylamin und Cyanursäure gespalten. — $C_{15}H_{30}N_6 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{15}H_{30}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

$N(C_2H_5)_2$ / N N / $(C_2H_5)_2N \cdot$ N $\cdot N(C_2H_5)_2$

2.4.6-Tris-diphenylamino-1.3.5-triazin, Hexaphenylmelamin $C_{39}H_{30}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin bei der Einw. von Chlorcyan auf Diphenylamin oberhalb 250° (WEITH, *B.* 7, 848). Beim Erhitzen von entwässertem salzsaurem N.N.N'.N'-Tetraphenyl-guanidin (Bd. XII, S. 430) auf 280—300°, neben Diphenylamin (W., *B.* 7, 851). Aus Cyanurchlorid und Diphenylamin (HOFMANN, *B.* 18, 3219). — Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 292° (W.); schmilzt oberhalb 300° (H.). Ist zum Teil unzersetzt destillierbar (W.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (W.; H.).— Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Cyanursäure und Diphenylamin (H.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Kaliumhydroxyd auf 250° erhält man Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin (W.).

$N(C_6H_5)_2$ / N N / $(C_6H_5)_2N \cdot$ N $\cdot N(C_6H_5)_2$

2.4.6-Tripiperidino-1.3.5-triazin, Tris-pentamethylen-melamin, „Tripiperidylmelamin" $C_{18}H_{30}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trithiocyanursäure-trimethylester (S. 128) und Piperidin bei 250° (HOFMANN, *B.* 18, 2779). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Säuren. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in Piperidin und Cyanursäure. — $2C_{18}H_{30}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich.

NC_5H_{10} / N N / $C_5H_{10}N \cdot$ N $\cdot NC_5H_{10}$

2.4.6-Tri-[pyrryl-(1)]-1.3.5-triazin, trimeres N-Cyanpyrrol $C_{15}H_{12}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Chlorcyan auf Pyrrol-Kalium in Äther unter Kühlung und längerem Aufbewahren des flüssigen Reaktionsprodukts (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol; unlöslich in Kalilauge. — Zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge oder Kaliumhydroxyd in Pyrrol, Kohlendioxyd und Ammoniak.

N<(CH:CH)(CH:CH) / N N / HC:CH, HC:CH >N· N ·N< CH:CH, CH:CH

2.4.6-Tris-äthylidenamino-1.3.5-triazin, Triäthylidenmelamin $C_9H_{12}N_6$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht als Hydrat des Triäthylidenmelamins $C_9H_{14}ON_6$ aufzufassen ist, s. Bd. III, S. 79.

N:CH·CH₃ / N N / CH₃·CH:N· N ·N:CH·CH₃

2. Triamine $C_nH_{2n-24}N_6$.

2.4.6-Tris-[4-amino-phenyl]-1.3.5-triazin, p.p'.p''-Triamino-kyaphenin $C_{21}H_{18}N_6$, Formel I.

I. $C_6H_4 \cdot NH_2$ / N N / $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot$ N $\cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

II. $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ / N N / $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot$ N $\cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

2.4.6-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-1.3.5-triazin, p.p'.p''-Tris-dimethylamino-kyaphenin $C_{27}H_{30}N_6$, Formel II. *B.* Neben 2.3.5.6-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-2.3.5.6-tetrahydro-pyrazin bei mehrstündigem Erhitzen von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-hydrobenzamid (Bd. XIV, S. 35) auf 150—160° (SACHS, STEINERT, *B.* 37, 1737). — Gelbe Krystalle (aus Xylol oder aus Nitrobenzol + Alkohol oder Äther). F: 357° (korr.). Schwer löslich in Eisessig mit gelber Farbe, die auf Zusatz von konz. Schwefelsäure verschwindet; unlöslich in Aceton; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

D. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}ON_3$.

1.4-Diphenyl-3-methylanilino-5-oxy-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{20}ON_4$ = $C_6H_5\cdot(CH_3)N\cdot C \text{———} N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot OH$. Vgl. 4-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazoliniumhydroxyd, S. 350.

1.4-Diphenyl-3-benzylanilino-5-oxy-1.2.4-triazolin $C_{27}H_{24}ON_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot(C_6H_5)N\cdot C \text{———} N\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot OH$. Vgl. 4-Benzyl-1.4-diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazoliniumhydroxyd, S. 351.

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON_3$.

Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_2H_3ON_3$.

1. ***Aminoderivate des 4-Oxy-1.2.3-triazols*** $C_2H_3ON_3$ (S. 103).

2-Phenyl-5-amino-4-oxy-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-amino-C-oxy-osotriazol $C_8H_8ON_4$ = $H_2N\cdot C \text{———} C\cdot OH$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-5-oxo-4-imino-1.2.3-triazolidin, S. 190.

2-Phenyl-5-benzalamino-4-oxy-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-benzalamino-C-oxy-osotriazol $C_{15}H_{12}ON_4$ = $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot C \text{———} C\cdot OH$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-4-benzalamino-1.2.3-triazolon-(5), S. 335.

2. ***Aminoderivat des 3-Oxy-1.2.4-triazols*** $C_2H_3ON_3$ (S. 103).

5-Amino-3-oxy-1.2.4-triazol $C_2H_4ON_4$ = $H_2N\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}C\cdot OH$ ist desmotrop mit 5-Oxo-3-imino-1.2.4-triazolidin, S. 192.

c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON_3$.

1. Aminoderivate des 2-Oxy-1.3.5-triazins $C_3H_3ON_3$.

6-Chlor-4-methylamino-2-methoxy-1.3.5-triazin $C_5H_7ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Chlor-4-methoxy-2-methylimino-dihydro-1.3.5-triazin, S. 267.

NH·CH₃ / N N / Cl·C N C·O·CH₃ (Formel)

4.6-Diamino-2-oxy-1.3.5-triazin (Ammelin) $C_3H_5ON_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.4-diimino-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 244.

NH₂ / N N / H₂N·C N C·OH (Formel)

4.6-Dipiperidino-2-methylmercapto-1.3.5-triazin $C_{14}H_{23}N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trithiocyanursäure-trimethylester und Piperidin bei 200° (HOFMANN, *B.* **18**, 2779). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Salzsäure. — $2C_{14}H_{23}N_5S + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

NC₅H₁₀ / N N / C₅H₁₀N·C N C·S·CH₃ (Formel)

2. Aminoderivat des 4-Oxy-2-methyl-1.3.5-triazins $C_4H_5ON_3$.

6-Amino-4-oxy-2-methyl-1.3.5-triazin (Acetoguanid) $C_4H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 228.

OH / N N / H₂N·C N C·CH₃ (Formel)

d) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$.

3-Methylanilino-5-oxy-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin $C_{27}H_{24}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot(CH_3)N\cdot C & \text{—————} & N\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. Vgl. 4-Methyl-1.4.5-triphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazoliniumhydroxyd, S. 366.

e) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

1-Phenyl-3-oxy-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{14}H_{12}ON_4$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{————} & N \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3), S. 337.

1-Phenyl-3-acetoxy-5-[3-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{18}H_{16}O_3N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C & \text{————} & N \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-oxy-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 212). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalilaugen und Säuren. — Beim Kochen mit verd. Kaliumcarbonat-Lösung oder mit verd. Salzsäure entsteht 1-Phenyl-5-[3-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (S. 337).

1-Phenyl-3-acetoxy-5-[4-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazol $C_{18}H_{16}O_3N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C & \text{————} & N \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot & & C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-oxy-5-[4-amino-phenyl]-1.2.4-triazol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 208). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und siedendem Alkohol. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalilaugen und Säuren. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder mit verd. Salzsäure 1-Phenyl-5-[4-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (S. 337).

f) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_3$.

4.6-Diamino-2-[4-oxy-styryl]-1.3.5-triazin $C_{11}H_{11}ON_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Diimino-2-[4-oxy-styryl]-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 274.

NH_2 / N N / $H_2N\cdot$ N $\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

6-Amino-2.4-dioxy-1.3.5-triazin (Melanurensäure) $C_3H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Dioxo-2-imino-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 243.

OH / N N / $H_2N\cdot$ N $\cdot OH$

6-Amino-2.4-dimethoxy-1.3.5-triazin $C_5H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Dimethoxy-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin, S. 269.

$O\cdot CH_3$ / N N / $H_2N\cdot$ N $\cdot O\cdot CH_3$

E. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON_3$.

Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_2H_3ON_3$.

1. ***Aminoderivate des 1.2.3-Triazolons-(4 bezw. 5)*** $C_2H_3ON_3$ (S. 134).

2-Phenyl-4-amino-1.2.3-triazolon-(5) $C_8H_8ON_4$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{———} & CO \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-5-oxo-4-imino-1.2.3-triazolidin, S. 190.

2-Phenyl-4-benzalamino-1.2.3-triazolon-(5) bezw. **2-Phenyl-5-benzalamino-4-oxy-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-benzalamino-C-oxy-osotriazol** $C_{15}H_{12}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & CO \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & C\cdot OH \\ \| & & \| \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-C-oxy-C-amino-osotriazol (S. 190) mit Benzaldehyd und wenig Eisessig (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 159). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 173°. Löslich in verd. Natronlauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak, unlöslich in Essigsäure.

2. ***Aminoderivate des 1.2.4-Triazolons-(3 bezw. 5)*** $C_2H_3ON_3$ (S. 137).

5 (bezw. 3)-Amino-1.2.4-triazolon-(3 bezw. 5) $C_2H_4ON_4$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & = & N \\ | & & | \\ HN\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{——} & NH \\ \| & & | \\ N\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit 5-Oxo-3-imino-1.2.4-triazolidin, S. 192.

5 (bezw. 3)-Amino-1.2.4-triazolon-(3 bezw. 5)-imid (Guanazol) $C_2H_5N_5$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & = & N \\ | & & | \\ HN\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{——} & NH \\ \| & & | \\ N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.5-Diimino-1.2.4-triazolidin, S. 193.

1-Phenyl-5 (oder 3)-benzalamino-1.2.4-triazolon-(3 oder 5)-imid, 1-Phenyl-5 (oder 3)-benzalamino-3 (oder 5)-imino-1.2.4-triazolin, Phenyl-benzal-guanazol $C_{15}H_{13}N_5$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & = & N \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & \text{———} & NH \\ \| & & | \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-guanazol (S. 195) und Benzaldehyd in warmem Alkohol (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich, auch in der Wärme, in Alkohol, Äther, Benzin und Chloroform. — Wird durch verd. Mineralsäuren schon in der Kälte in Benzaldehyd und 1-Phenyl-guanazol gespalten.

3.4-Diamino-1.2.4-triazolon-(5)-imid, 3.4-Diamino-5-imino-1.2.4-triazolin (4-Amino-guanazol, „Guanazin") $C_2H_6N_6$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C & \text{——} & N\cdot NH_2 \\ \| & & | \\ N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Amino-3.5-diimino-1.2.4-triazolidin, S. 206.

3.4-Bis-benzalamino-1.2.4-triazolon-(5)-imid, 3.4-Bis-benzalamino-5-imino-1.2.4-triazolin, Dibenzal-[4-amino-guanazol] $C_{16}H_{14}N_6$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:N\cdot C & \text{——} & N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ \| & & | \\ N\cdot NH\cdot C:NH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-guanazol (S. 206) mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin in Alkohol (PELLIZZARI, REPETTO, *G.* **37** II, 324). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol, leicht in Alkohol. — $C_{16}H_{14}N_6 + HCl$. Hellgelbe Krystalle.

1-Phenyl-5-[x-amino-anilino]-1.2.4-triazolthion-(3) (?) $C_{14}H_{13}N_5S$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C & = & N \\ | & & | \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ s. Verbindung $C_{14}H_{13}N_5S$, Bd. XV, S. 298.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON_3$.

4-Piperidino-2-imino-dihydro-1.3.5-triazin bezw. **2-Amino-4-piperidino-1.3.5-triazin** $C_8H_{13}N_5 = C_5H_{10}N \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(:NH)}{N{=\!=}CH}{>}NH$ bezw. $C_5H_{10}N \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot C(NH_2)}{N{=\!=}CH}{>}N$ bezw. weitere desmotrope Formen, **Pentamethylen-formoguanamin**, „Piperylformoguanamin". *B.* Aus ω.ω-Pentamethylen-biguanid (Bd. XX, S. 56) bei längerer Einw. von Chloroform und Kaliumhydroxyd oder besser beim Erhitzen des Sulfats mit trocknem Natriumformiat auf ca. 160° (BAMBERGER, SEEBERGER, *B.* **25**, 529, 532). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 194,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Äther; leicht löslich in Mineralsäuren. — $C_8H_{13}N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{13}N_5 + H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 221—222°. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol. — $2C_8H_{13}N_5 + AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 229—238° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol. — $C_8H_{13}N_5 + AgNO_3$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. — $C_8H_{13}N_5 + HCl + AuCl_3$. Blaßgelbe Nadeln. Schmilzt frisch dargestellt bei 90°, nach längerem Aufbewahren bei 158°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — $2C_8H_{13}N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 219° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{13}N_5 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 188°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON_3$.

2-Phenyl-6-cyanamino-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_{11}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-cyanamino-3-oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (s. u.) mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 266). — Nadeln (aus Aceton oder Wasser). F: 210° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Methanol und Aceton, sehr schwer in Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen. — Färbt sich an der Luft rasch gelb. Die wäßrige und alkalische Lösung bräunt sich in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Reduziert energisch ammoniakalische Silber-Lösung und entfärbt Permanganat-Lösung.

NC·NH· NH CO
N·C_6H_5
NH

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

1. Aminoderivate des 3-Oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazins] $C_7H_5ON_3$.

2-Phenyl-6-ureido-3-oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit konz. Salzsäure (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 264). — Rötlichgelbe Nadeln. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

H_2N·CO·NH· N CO
N·C_6H_5
N

2-Phenyl-6-cyanamino-3-oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf das Alkalisalz des [3-Cyanamino-phenyl]-harnstoffs (Bd. XIII, S. 49) (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 263). Beim Erwärmen der nachfolgenden Verbindung mit konz. Alkalilaugen (P., *A. ch.* [8] **15**, 273). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: ca. 258° (Zers.). Löslich in Alkohol mit rotbrauner Farbe, schwer löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser; löslich in verd. Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Ammoniak. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-6-cyanamino-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2-Phenyl-6-ureido-3-oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.). Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man 2-Amino-4-cyanamino-azobenzol.

NC·NH· N CO
N·C_6H_5
N

2-Phenyl-6-cyanamino-3-imino-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] $C_{14}H_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid auf das Alkalisalz des N.N'-Dicyan-m-phenylendiamins (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 268, 272). — Fast schwarze, im durchfallenden Licht rote Nadeln (aus Aceton + Essigester). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 200°, erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem bei 290°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser; löslich in verd. Säuren, unlöslich in verd. Alkalilaugen und in Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Alkalilaugen 2-Phenyl-6-cyanamino-3-oxo-2.3-dihydro-[benzo-1.2.4-triazin] (s. o.). — $C_{14}H_{10}N_6 + HCl$. Orangegelbe Prismen. F: ca. 230°.

NC·NH· N C:NH
N·C_6H_5
N

2. Aminoderivate des 5-Phenyl-1.2.4-triazolons-(3) $C_8H_7ON_3$, S. 168.

1-Phenyl-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}ON_4$ = $\underset{HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH_2}{OC\text{———}N}$ bezw. $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH_2}{HO\cdot C\text{———}N}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (S. 173) mit Eisenfeile und konz. Salzsäure (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 211). — Nadeln. F: 278°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und warmer Kaliumcarbonat-Lösung, löslich in Ammoniak mit tiefroter Farbe, die beim Kochen verschwindet. — $C_{14}H_{12}ON_4 + HCl + 3H_2O$. Bräunliche Nadeln. — $AgC_{14}H_{11}ON_4 + H_2O$. Amorph. Färbt sich in feuchtem Zustand am Licht rot.

1-Phenyl-5-[3-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (**1-Phenyl-3-oxy-5-[3-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazol**) $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\underset{HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}{OC\text{———}N}$ bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-acetoxy-5-[3-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazol (S. 334) mit verd. Kaliumcarbonat-Lösung oder mit verd. Salzsäure (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 212). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-[3-amino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (s. o.) mit Acetylchlorid (Y., A.). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 294°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkalilaugen und warmer Kaliumcarbonat-Lösung.

1-Phenyl-5-[4-amino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) bezw. **1-Phenyl-3-oxy-5-[4-amino-phenyl]-1.2.4-triazol** $C_{14}H_{12}ON_4$ = $\underset{HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH_2}{OC\text{———}N}$ bezw. $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH_2}{HO\cdot C\text{———}N}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (S. 173) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 207). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bis 290°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer in siedendem Alkohol, leicht in warmem Eisessig; leicht löslich in verd. Mineralsäuren, verd. Alkalilaugen und warmer Kaliumcarbonat-Lösung. — $C_{14}H_{12}ON_4 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. — $AgC_{14}H_{11}ON_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag. Färbt sich in feuchtem Zustand am Licht rot.

1-Phenyl-5-[4-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (**1-Phenyl-3-oxy-5-[4-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazol**) $C_{16}H_{14}O_2N_4$ = $\underset{HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}{OC\text{———}N}$ bezw. desmotrope Oxy-Form. *B.* Analog dem 1-Phenyl-5-[3-acetamino-phenyl]-1.2.4-triazolon-(3) (s. o.) (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 209). — Nadeln (aus Alkohol). F: 278°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

6 (bezw. 5)-Chlor-7 (bezw. 4)-anilino-benztriazolchinon-(4.5 bezw. 6.7) $C_{12}H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 6(bezw. 5)-Chlor-5(bezw. 6)-oxy-benztriazolchinon-(4.7)-anil-(7 bezw. 4), S. 273.

O
O: —N
Cl· NH N
$C_6H_5\cdot NH$

F. Amino-carbonsäuren.

5 (bezw. 4)-Anilino-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) $C_9H_8O_2N_4$ = $\underset{HN\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot C{=\!=}C\cdot CO_2H}$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 5-Phenylimino-1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4), S. 306.

5 (bezw. 3)-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) $C_3H_4O_2N_4$ = $\underset{HN\cdot N:C\cdot CO_2H}{H_2N\cdot C{=\!=}N}$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 5-Imino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3), S. 311.

G. Amino-oxy-sulfonsäuren.

2-Phenyl-5′-oxy-3-aminophenyl-2.3-dihydro-[naphtho-2′.1′:5.6-(1.2.4-triazin)]-sulfonsäure-(7′)[1] $C_{23}H_{18}O_4N_4S$, Formel I bezw. II. Früher unter dieser Formel beschriebene Verbindungen sind auf Grund der Arbeiten von O. Fischer (*J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16) als 3-Anilino-5′-oxy-2-aminophenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]-sulfonsäuren-(7′) (Bd. XXV, S. 526, 527) erkannt worden.

I. (Strukturformel: HO·, HO₃S, =N, CH·C₆H₄·NH₂, N·C₆H₅)

II. (Strukturformel: HO·, HO₃S, N, CH·C₆H₄·NH₂, N·C₆H₅)

VII. Hydrazine.

A. Monohydrazine.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n+1}N_5$.

3(bezw. 5)-Hydrazino-1.2.4-triazol $C_2H_5N_5$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}N \\ HN\cdot N:C\cdot NH\cdot NH_2\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit 1.2.4-Triazolon-(3)-hydrazon (S. 138).

N.N′-Bis-[1.2.4-triazolyl-(3)]-hydrazin, 3.3′-Hydrazo-[1.2.4-triazol] $C_4H_6N_8$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}N \qquad\qquad N{=\!=}CH \\ HN\cdot N:C\cdot NH\cdot NH\cdot C:N\cdot NH\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen, ist desmotrop mit Bis-[1.2.4-triazolinyliden-(3)]-hydrazin, S. 138.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n-1}N_5$.

2-Hydrazino-1.3.5-triazin $C_3H_5N_5$, Formel III.

4.6-Dichlor-2-phenylhydrazino-1.3.5-triazin $C_9H_7N_5Cl_2$, Formel IV, ist desmotrop mit 4.6-Dichlor-2-phenylhydrazono-dihydro-1.3.5-triazin, S. 153.

III. (Strukturformel: Triazinring N, N, N mit ·NH·NH₂)

IV. (Strukturformel: Triazinring mit Cl, Cl· und ·NH·NH·C₆H₅)

3. Monohydrazine $C_nH_{2n-17}N_5$.

6-Hydrazino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{15}H_{13}N_5$, Formel V.

6-Phenylhydrazino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin $C_{21}H_{17}N_5$, Formel VI, ist desmotrop mit 6-Phenylhydrazono-2.4-diphenyl-dihydro-1.3.5-triazin (S. 187).

V. (Strukturformel: Triazinring mit C₆H₅, H₂N·NH· und ·C₆H₅)

VI. (Strukturformel: Triazinring mit C₆H₅, C₆H₅·NH·NH· und ·C₆H₅)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. Dihydrazine.

4-Amino-3.5-dihydrazino-1.2.4-triazol $C_2H_8N_8$ = $H_2N\cdot NH\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot NH\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 4-Amino-3.5-dihydrazono-1.2.4-triazolidin, S. 206.

6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazino-1.3.5-triazin $C_{15}H_{14}N_7Cl$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Chlor-2.4-bis-phenylhydrazono-tetrahydro-1.3.5-triazin, S. 227.

$NH\cdot NH\cdot C_6H_5$; $Cl\cdot$ [triazine ring: N N N] $\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$

C. Trihydrazine.

2.4.6-Tris-phenylhydrazino-1.3.5-triazin $C_{21}H_{21}N_9$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Tris-phenylhydrazono-hexahydro-1.3.5-triazin, S. 248.

$NH\cdot NH\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot$ [triazine ring: N N N] $\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$

D. Oxy-hydrazine.

1-Phenyl-5-phenylhydrazino-3-mercapto-1.2.4-triazol $C_{14}H_{13}N_5S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C$═$N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-phenylhydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin, S. 212.

4-Amino-5-hydrazino-3-mercapto-1.2.4-triazol $C_2H_6N_6S$ = $H_2N\cdot NH\cdot C$—$N\cdot NH_2$ / $N\cdot N:C\cdot SH$ ist desmotrop mit 4-Amino-5-hydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin, S. 217.

E. Oxo-hydrazine.

1-Phenyl-5-[β-phenyl-α-acetyl-hydrazino]-1.2.4-triazolthion-(3) $C_{16}H_{15}ON_5S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C$═$N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ s. S. 212.

VIII. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·N:NH ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Zur Nomenklatur vgl. Bd. XVI, S. 1—6.

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

[1-Phenyl-1.2.3-triazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{13}ON_5$ = HC═$C\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem 1-Phenyl-5-amino-1.2.3-triazol und β-Naphthol in schwach alkalischer Lösung (DIMROTH, *A.* 364, 214). — Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

3.3′-Azo-[1.2.4-triazol] $C_4H_4N_8$ = HC═N N═CH / HN·N:C·N:N·C:N·NH. *B.* Bei der Oxydation von 3-Amino-1.2.4-triazol oder 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) mit Permanganat in Natronlauge (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 48). — Hellgelbes Pulver. Leicht löslich in Alkalilauge; wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. — Ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Gibt mit ammoniakalischer Silber-Lösung ein rotes Silbersalz.

5-Benzolazo-2-phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol, C-Benzolazo-N-phenyl-C-methyl-osotriazol $C_{15}H_{13}N_5$ = C_6H_5·N:N·C——C·CH_3 / N·N(C_6H_5)·N. *B.* Beim Kochen des Nitrits der hochschmelzenden Form vom Phenylhydrazon des Brenztraubensäure-[ω-phenyl-amidrazons] (Bd. XV, S. 342) mit Ligroin (JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1285). Beim Kochen von Formazylmethylketon (Bd. XVI, S. 28) mit Phenylhydrazin und Eisessig oder von Formazylmethylketon-phenylhydrazon in Eisessig (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3543; B., DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 227). — Goldgelbe Prismen. F: 122° (B., L.; B., DE G.). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Eisessig, Ligroin und siedendem Alkohol, spurenweise löslich in siedendem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangeroter Farbe (B., L.; B., DE G.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Phenyl-5-amino-4-methyl-1.2.3-triazol (S. 145) (J.; B., DE G.).

[3 (bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazol]-⟨5 (bezw. 3) azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{11}H_{14}N_6$ = $(CH_3)_2N·C_6H_4$·N:N·C═N / HN·N:C·CH_3 bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol (S. 145) und Dimethylanilin in Salzsäure (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 41). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

[3 (bezw. 5)-Methyl-1.2.4-triazol]-⟨5 (bezw. 3) azo 1⟩-[naphthylamin-(2)] $C_{13}H_{12}N_6$ = $H_2N·C_{10}H_6$·N:N·C═N / HN·N:C·CH_3 bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (THIELE, MANCHOT, *A.* **303**, 41). — Rotes Pulver mit metallgrüner Oberflächenfarbe. Schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

3.3′-Dimethyl-[5.5′-azo-(1.2.4-triazol)] $C_6H_8N_8$ = CH_3·C═N N═C·CH_3 / HN·N:C·N:N·C:N·NH bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation von 5-Amino-3-methyl-1.2.4-triazol (S. 145) mit Permanganat in Natronlauge (THIELE, HEIDENREICH, *B.* **26**, 2600). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in indifferenten Lösungmitteln; leicht löslich in Alkalilaugen, schwer in Ammoniak und Alkalicarbonaten, löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.3′-Dimethyl-[5.5′-hydrazo-(1.2.4-triazol)] (S. 146).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5 (bezw. 6)⟩-benztriazol $C_{12}H_8O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotiertem 3′-Nitro-4-amino-azobenzol durch Umsetzung mit Brom und Behandeln des (nicht beschriebenen) Diazoperbromids mit Ammoniak (MELDOLA, HANES, *Chem. N.* **69**, 309). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°.

$O_2N·C_6H_4$·N:N·[C_6H_3]<N, NH>N

[2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-(4-chlor-phenyl)-benztriazol-3-oxyd] $C_{18}H_9O_7N_8Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[4′-chlor-2-nitro-hydrazobenzol] (Bd. XVI, S. 418) mit Eisessig (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 493; W., *J. pr.* [2] **55**, 396). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 202—203° (Zers.) (W., B.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol (W., B.).

$(O_2N)_3C_6H_2$·N:N·[C_6H_3]<=N(:O), =N>N·C_6H_4Cl

[1.4-Diphenyl-1.2.3-triazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{17}ON_5$ = HO·$C_{10}H_6$·N:N·C═C·C_6H_5 / C_6H_5·N·N:N. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-1.4-diphenyl-1.2.3-triazol und β-Naphthol (DIMROTH, *A.* **364**, 218). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

ω-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-acetophenon $C_{22}H_{17}ON_5$ = C_6H_5·CO·CH_2·N:N·C═C·C_6H_5 / N:N·N·C_6H_5. Vgl. 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-phenacalhydrazon, S. 168.

α-[1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azo]-benzoylessigsäure-äthylester $C_{25}H_{21}O_3N_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C \overline{\overline{\quad}} C\cdot C_6H_5$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$. Vgl. 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazolon-(4)-[(benzoyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazon], S. 168.

[2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-(benzo-1.2.4-triazin)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{29}H_{21}ON_5$, Formel I bezw. II. Ist auf Grund der Arbeiten von O. Fischer (*J. pr.* [2] 104

I. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot$ [Benzoring] $=N-CH\cdot C_6H_5$ / $=N-N\cdot C_6H_5$ II. $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot$ [Benzoring] $-N-CH\cdot C_6H_5$ / $-N-N\cdot C_6H_5$

[1922], 102; 107 [1924], 39) als [1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) (Bd. XXV, S. 544) erkannt worden.

B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

4-Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol $C_{14}H_{11}ON_5$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C \overline{\overline{\quad}} C\cdot OH$ / $N:N\cdot N\cdot C_6H_5$. Vgl. 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-1.2.3-triazolin, S. 224.

5 (bezw. 4)-p-Toluolazo-4 (bezw. 5)-oxy-1.2.3-triazol $C_9H_9ON_5$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \overline{\overline{\quad}} C\cdot OH$ / $HN\cdot N:N$ bezw. desmotrope Formen. Vgl. 5-Oxo-4-p-tolylhydrazono-1.2.3-triazolin, S. 222.

[2-Phenyl-4-oxy-1.2.3-triazol]-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{14}ON_6$ = $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot OH$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Vgl. Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-[2-phenyl-5-oxo-1.2.3-triazolidyliden-(4)-hydrazon]-(1), S. 191.

C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

[2-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] bezw. [2-Phenyl-4-amino-1.2.3-triazol]-⟨5 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{16}H_{17}N_7$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \text{———} C:NH$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH$ bezw. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C \text{———} C\cdot NH_2$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus diazotiertem 2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol (S. 190) und Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Essigsäure (Thiele, Schleussner, *A.* 295, 151). — Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). F: 243° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Wolle orangegelb.

5-Benzolazo-1-phenyl-1.2.4-triazolthion-(3) bezw. 5-Benzolazo-1-phenyl-3-mercapto-1.2.4-triazol $C_{14}H_{11}N_5S$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C \overline{\overline{\quad}} N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CS$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C \overline{\overline{\quad}} N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von ω.ω'-Dianilino-dithiobiuret (Bd. XV, S. 298) mit Kalilauge oder mit Salzsäure (Fromm, Baumhauer, *A.* 361, 330, 333; F., *A.* 394 [1912], 278). Aus 1-Phenyl-5-phenylhydrazino-3-mercapto-1.2.4-triazol (S. 212) beim Kochen mit Kalilauge und Schwefel oder beim Behandeln mit alkoh. Jod-Lösung (F., B.). — Rotbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 218°. Löslich in Kalilauge.

D. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

5′-Benzolazo-1-phenyl-2′.6′-dioxy-[pyridino-3′.4′:3.4-pyrazolon-(5)][1] $C_{18}H_{13}O_3N_5$, Formel I, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Phenylhydrazinsalzes des 5.5-Dichlor-3-oxy-2.6-dioxo-piperidin-carbonsäure-(4)-amids (Bd. XXII, S. 374) mit überschüssigem Phenylhydrazin in verd. Essigsäure und Behandeln des entstandenen Phenylhydrazinsalzes mit siedendem Eisessig (Ruhemann, Orton, *B.* 27, 3452). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 245°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge 2.1′-Diphenyl-3.5′-dioxo-2.3.2′.5′-tetrahydro-[pyrazolo-3′.4′:4.5-pyridazin]-carbonsäure-(6) (Formel II) (Syst. No. 4173). — Phenylhydrazinsalz $C_{18}H_{13}O_3N_5 + C_6H_8N_2$. Rotbraune Nadeln.

E. Azoderivate der Carbonsäuren.

5-Benzolazo-2-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4), C-Benzolazo-N-phenyl-osotriazol-C-carbonsäure $C_{15}H_{11}O_2N_5$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Neben 3-Benzolazo-1-phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin (Bd. XXV, S. 556) beim Kochen von N.N′-Diphenyl-formazylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XVI, S. 30) mit Eisessig (Bamberger, Müller, *B.* 27, 152). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 195—196°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser mit gelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $AgC_{15}H_{10}O_2N_5$. Gelbe Krystalle. Verpufft beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser.

F. Azoderivate der Amine.

[2-Phenyl-4-amino-1.2.3-triazol]-⟨5 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{16}H_{17}N_7$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C$——$C\cdot NH_2$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ ist desmotrop mit [2-Phenyl-5-imino-1.2.3-triazolin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] (S. 341).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4 (bezw. 7)⟩-[5 (bezw. 6)-amino-benztriazol] $C_{12}H_{10}O_3N_6S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. Fries, Empson, *A.* 389 [1912], 349. — *B.* Aus 5-Amino-benztriazol und p-Diazobenzolsulfonsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (Nietzki, Prinz, *B.* 26, 2958). — Orangegelbe Krystalle. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das Bishydrochlorid des 4.5-Diamino-benztriazols (S. 331).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[1-methyl-5-amino-benztriazol] $C_{13}H_{12}O_3N_6S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Fries, Empson, *A.* 389 [1912], 349. — *B.* Aus 1-Methyl-5-amino-benztriazol und p-Diazobenzolsulfonsäure (Pinnow, Koch, *B.* 30, 2858). — $Ca(C_{13}H_{11}O_3N_6S)_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

5-Amino-[4.5′-azobenztriazol] $C_{12}H_9N_9$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. Fries, Empson, *A.* 389 [1912], 349. — *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von salzsaurem 5-Amino-benztriazol mit Natriumnitrit (Nietzki, Prinz, *B.* 26, 2958). — Gelbbraune Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Natronlauge und Soda-Lösung, äußerst schwer in indifferenten Lösungsmitteln.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4(oder 6)-Benzolazo-7-amino-1.5-dimethyl-benztriazol $C_{14}H_{14}N_6$, Formel I oder II. *B.* Aus 7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol und Benzoldiazoniumchlorid (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 363). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (unkorr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Hydrochlorid. Grünglänzende rosa Nadeln (aus Eisessig).

I. $C_6H_5\cdot N:N$; CH_3; N; N; $N(CH_3)$; H_2N II. CH_3; $C_6H_5\cdot N:N$; N; N; $N(CH_3)$; H_2N

IX. Diazo-Verbindungen.

2-Phenyl-4-diazo-1.2.3-triazolon-(5)-imid, 2-Phenyl-4-diazo-5-imino-1.2.3-triazolin bezw. 2-Phenyl-5-diazo-4-amino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-diazo-C-amino-osotriazol $C_8H_8ON_6$ = $\begin{matrix} HO\cdot N_2\cdot C & — & C:NH \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N_2\cdot C & — & C\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 150). — Die salzsaure Lösung gibt nach Zusatz von Natriumacetat beim Erwärmen 2-Phenyl-[triazolo-4'.5':4.5-triazol] $C_6H_5\cdot N<\begin{matrix} N=C—N \\ N=C—NH \end{matrix}>N$ (Syst. No. 4187). — Pikrat $C_8H_8N_6\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 121° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in heißem Wasser.

2-Phenyl-4-diazo-1.2.3-triazolon-(5)-acetimid, 2-Phenyl-4-diazo-5-acetimino-1.2.3-triazolin bezw. 2-Phenyl-5-diazo-4-acetamino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C-diazo-C-acetamino-osotriazol $C_{10}H_{10}O_2N_6$ = $\begin{matrix} HO\cdot N_2\cdot C & — & C:N\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO\cdot N_2\cdot C & — & C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 2-Phenyl-[triazolo-4'.5':4.5-triazol] (S. 601) mit Acetylchlorid oder aus 2'-Phenyl-1-acetyl-[triazolo-4'.5':4.5-triazol] in Benzol oder Äther beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 154, 156). — Chlorid $C_{10}H_9ON_6\cdot Cl$. Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. Wenig beständig. Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung bildet sich 2'-Phenyl-1-acetyl-[triazolo-4'.5':4.5-triazol].

5(bezw. 3)-Diazo-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) $C_3H_3O_3N_5$ = $\begin{matrix} HO\cdot N_2\cdot C{=}N \\ HN\cdot N:C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Vgl. 5-Nitrosimino-1.2.4-triazolin-carbonsäure-(3), S. 311.

X. Triazene.

5(bezw. 6)-Triazeno-benztriazol $C_6H_6N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Verbindungen, die als Derivate hiervon aufgefaßt werden können, s. S. 54, 55.

H_2N_3; N; N; NH

12. Verbindungen mit 4 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 4 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+4}N_4$.

1. Hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_2H_8N_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot NH}{NH\cdot NH}>CH_2$.

2.5(oder 2.4)-Dimethyl-1.4(oder 1.5)-diphenyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{16}H_{20}N_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)}>CH_2$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)}{N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus N-Methyl-N'-phenyl-hydrazin beim Schütteln mit Formaldehyd-Lösung (KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3525). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2.5(oder 2.4)-Diäthyl-1.4(oder 1.5)-diphenyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{18}H_{24}N_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)}>CH_2$ oder $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)}{N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)}>CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3528). Löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

1.2.4.5-Tetraphenyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{26}H_{24}N_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)}>CH_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (BISCHOFF, *B.* **31**, 3250; RASSOW, LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 139). — *B.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf Hydrazobenzol (BI., *B.* **31**, 3250; RA., *J. pr.* [2] **64**, 131; RA., LU., *J. pr.* [2] **64**, 139, 148) oder Methylen-bis-hydrazobenzol in siedendem Alkohol (RA., LU.). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 200° (BI.), 198—199° (RA., LU.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther (RA., LU.). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,41) in der Kälte Azobenzol, in der Siedehitze eine Verbindung $C_{12}H_6O_8N_6$ (orangegelbe Nadeln; F: 218°), anscheinend 2.4.2'.4'-Tetranitro-azobenzol (RA., LU.). Wird von Eisessig und verd. Salzsäure in der Wärme, von konz. Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten, wobei durch Umlagerung Benzidin entsteht (RA., LU.).

1.2.4.5-Tetra-o-tolyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{30}H_{32}N_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus o.o'-Hydrazotoluol in alkoh. Lösung beim Schütteln mit ca. 40%iger Formaldehyd-Lösung (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 117). — Nadeln (aus Benzin). F: 187—188° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigester bei Zimmertemperatur, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzin in der Wärme, unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich in Lösung. Wird von verd. Säuren gespalten.

1.2.4.5-Tetra-m-tolyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{30}H_{32}N_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus m.m'-Hydrazotoluol und Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 131). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 166,5—167,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester bei Zimmertemperatur, löslich in Methanol, Äther und Benzin in der Wärme, unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich in Lösung sehr leicht zu m.m'-Azotoluol. Wird von verd. Säuren gespalten.

1.2.4.5-Tetra-p-tolyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{30}H_{32}N_4$ = $H_2C<{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH_2$. *B.* Aus p.p'-Hydrazotoluol oder Methylen-bis-[p.p'-hydrazotoluol] und Formaldehyd in starkem Alkohol bei kurzem Kochen (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 110, 114). — Blaßgelbe Blättchen (aus Benzol oder Benzin). Monoklin (SCHLEGEL). F: 213—214°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigester bei Zimmertemperatur, löslich in Alkohol, Äther und Benzin in der Wärme, unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich in Lösung sehr leicht zu p.p'-Azotoluol. Wird von verd. Säuren gespalten.

2. 3.6-Dimethyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_4H_{12}N_4$ =

$CH_3\cdot HC<{NH\cdot NH \atop NH\cdot NH}>CH\cdot CH_3$.

1.2.4.5-Tetra-p-tolyl-3.6-dimethyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{32}H_{36}N_4$ = $CH_3\cdot HC<{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot CH_3$. *B.* Aus p.p'-Hydrazotoluol und 3 Mol Acetaldehyd beim Schütteln in Alkohol (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 114). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). Rhombisch (SCHLEGEL). F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Benzin, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigester bei Zimmertemperatur, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich in Lösung. Wird durch verd. Mineralsäuren gespalten.

3. 3.6-Diäthyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_6H_{16}N_4$ =

$C_2H_5\cdot HC<{NH\cdot NH \atop NH\cdot NH}>CH\cdot C_2H_5$.

1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-diäthyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{30}H_{32}N_4$ = $C_2H_5\cdot HC<{N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)}>CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazobenzol und Propionaldehyd in warmem 90%igem Alkohol (RASSOW, BAUMANN, *J. pr.* [2] **80**, 517). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

4. Bis-trimethylen-dipropyliden-tetramin $C_{12}H_{28}N_4$ =

$C_2H_5\cdot HC<{NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH \atop NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH}>CH\cdot C_2H_5$.

N.N'.N''.N'''-Tetra-p-tolyl-[bis-trimethylen-dipropyliden-tetramin] $C_{40}H_{52}N_4$ = $C_2H_5\cdot HC<{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1512). — *B.* Neben 1.3-Di-p-tolyl-2-äthyl-hexahydropyrimidin bei Einw. von Propionaldehyd auf N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin in Alkohol (SCH., J., *B.* **34**, 1511). — Prismen (aus Benzol). Bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 268°. Schwer löslich in Äther.

5. 3.6-Di-n-hexyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{32}N_4$ =

$CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot HC<{NH\cdot NH \atop NH\cdot NH}>CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-di-n-hexyl-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{38}H_{48}N_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot HC<{N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)}>CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Äther bestimmt (RASSOW, BAUMANN, *J. pr.* [2] **80**, 515). — *B.* Aus Hydrazobenzol und Önanthol in warmem 90%igem Alkohol (R., B.). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 133°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in der Kälte, leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Essigester und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Benzol, Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff erfolgt Zersetzung.

B. Stammkerne $C_nH_{2n+2}N_4$.

1. Δ^4-Tetrazolin CH_4N_4 = $\begin{matrix} HC{=\!=}N \\ HN\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$.

5-Nitroso-Δ^4-tetrazolin-carbonsäure-(2)-amid $C_2H_4O_2N_6$ = $\begin{matrix} ON\cdot C{=\!=\!=}N \\ HN\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus Hydrazodicarbonamidmonoxim (Bd. III, S. 120) durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure unter starker Kühlung (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1685). — Wurde nicht rein erhalten. Rote Masse, die durch Schlag oder bei mäßig raschem Erhitzen auf 180—182° explodiert. Löst sich in Alkalilaugen mit dunkelroter Farbe. Beim Erwärmen mit Wasser, rascher mit Säuren oder Alkalilaugen erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von Stickstoff und salpetriger Säure. — Liefert mit ammoniakalischer Silber-Lösung ein tiefrotes Silbersalz.

2. C.C-Dimethyl-bis-hydrazimethylen $C_4H_{10}N_4$ = $\begin{matrix} HN \\ HN \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot C(CH_3)\!\!<\!\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$. Ist auf Grund der bei Hydrazimethylen (Bd. XXIII, S. 1) angeführten Literatur als Diacetyl-dihydrazon $H_2N\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH_2$ aufzufassen. — *B.* Man versetzt Diacetyl mit Hydrazinhydrat in der Kälte und erwärmt (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] **44**, 174). — Prismen (aus Alkohol). F: 158° (C., TH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und Benzol (C., TH.). — Gegen Säuren und Alkalien unbeständig (C., TH.). Die Lösung in kaltem Benzol wird beim Schütteln mit Quecksilberoxyd zersetzt (C., *B.* **22**, 2164).

3. Pentamethylentetramin $C_5H_{12}N_4$, Formel I oder II. Verbindungen, die vielleicht als Derivate des Pentamethylentetramins aufzufassen sind, s. Bd. I, S. 589—590.

I. $H_2C\!<\!\begin{matrix} N{-\!-}CH_2\cdot NH \\ >CH_2 \\ N{-\!-}CH_2\cdot NH \end{matrix}\!>\!CH_2$ II. $\begin{matrix} H_2C{-\!-}N{-\!-}CH_2 \\ HN \quad CH_2 \quad NH \\ H_2C{-\!-}N{-\!-}CH_2 \end{matrix}$

C. Stammkerne $C_nH_{2n}N_4$.

1. Tetrazol CH_2N_4 = $\begin{matrix} HC{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 1-[4-Amino-phenyl]-tetrazol mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei Siedetemperatur (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3122). Man oxydiert 1.2.3-Triaza-6.7-benzo-indolizin (S. 368) mit Permanganat in essigsaurer Lösung und kocht die nach Entfernung des Braunsteins eingeengte Lösung mit verd. Salpetersäure (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1893). Beim Erwärmen von Tetrazol-thion (S. 409) mit Salpetersäure (D: 1,12) auf dem Wasserbad (FR., PAR., *B.* **34**, 3118). Durch Oxydation von 2-[4-Amino-phenyl]-tetrazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4173) in 50%iger Natronlauge mit konz. Permanganat-Lösung in der Wärme (BLADIN, *B.* **25**, 1412). Entsteht auch durch Oxydation von Benztetrazolcarbonsäure (Syst. No. 4173) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1115). Aus äthylschwefelsaurem 2.3-Diphenyl-5-carbäthoxy-tetrazolium-hydroxyd (Syst. No. 4173) durch Oxydation mit Permanganat-Lösung in verd. Salpetersäure bei 75—80° (HELLER, *B.* **40**, 117). Aus dem betainartigen Anhydrid des 2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyds (Syst. No. 4173) bei der Oxydation mit Permanganat in salpetersaurer Lösung unterhalb 25° (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1693). Bei der Reduktion von 5-Diazo-tetrazol (Syst. No. 4185) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder besser beim Erwärmen von Natrium-tetrazolisodiazotat mit Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbad (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 242, 243; vgl. TH., MARAIS, *A.* **273**, 155). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol, Toluol oder Essigester). F: 155° (BL.; v. P., W.; FR., PAR.), 156° (TH., I.). Sublimierbar (BL.; MA., R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Essigester, schwer in Äther und Benzol (BL.; TH., I.). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: BAUER bei TH., I., *A.* **287**, 249. — Beim Kochen mit konz. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in 1 Mol Kohlendioxyd, 1 Mol Stickstoff und 2 Mol Ammoniak; reagiert analog mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 200° (TH., I.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin in der Kälte erhält man N.N'-Dibenzoyl-harnstoff und eine dunkelgelbe, nicht näher untersuchte Verbindung; beim Erhitzen mit Benzoylchlorid allein entsteht N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (HE., *B.* **40**, 117). — $NaCHN_4 + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (TH., I.). — $AgCHN_4$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Explodiert beim Erhitzen

(Bl.; v. P., W.). — $Ba(CHN_4)_2 + 3,5H_2O$. Prismen. Rhombisch (Frey, *A.* **287**, 248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 636). Leicht löslich in Wasser (Th., I.).

1-Phenyl-tetrazol $C_7H_6N_4$ = $\underset{C_6H_5\cdot N\cdot N:N}{HC=\!=N}$. *B.* Aus 1-Phenyl-tetrazolthion-(5) (S. 409) durch Oxydation mit 2 Mol Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (Freund, Paradies, *B.* **34**, 3120). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 65—66°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol $C_7H_5O_2N_5$ = $\underset{O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N}{HC=\!=N}$. Zur Konstitution vgl. Dimroth, de Montmollin, *B.* **43** [1910], 2908. — *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (Freund, Paradies, *B.* **34**, 3121). — Krystalle (aus starker Essigsäure). F: 205° (Zers.) (Fr., P.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (Fr., P.).

2-Phenyl-tetrazol $C_7H_6N_4$ = $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N}{HC\text{———}N}$. *B.* Aus 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4173) beim Erhitzen auf 150—170° (Bladin, *B.* **18**, 2911; Wedekind, *B.* **31**, 948). — Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich bräunt (Bl.). Verpufft beim Erhitzen (Bl.; W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (Bl.; W.). Löslich in konz. Säuren (Bl.).

2.3-Diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{12}ON_4$ = $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH}{HC\text{———}N}$. *B.* Das Chlorid entsteht aus N.N'-Diphenyl-formazan (Bd. XVI, S. 13) und Isoamylnitrit in alkoh. Lösung bei allmählichem Versetzen mit Salzsäure in der Kälte (v. Pechmann, Runge, *B.* **27**, 2927). Das Chlorid entsteht ferner aus 2.3-Diphenyl-5-carboxy-tetrazoliumchlorid (Syst. No. 4173) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 160—180° oder beim Kochen mit Alkohol oder aus dem Äthylester dieses Chlorids bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—180° (v. P., R.). — Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium N.N'-Diphenyl-formazan. Bei der trocknen Destillation des Chlorids entsteht Azobenzol. — Chlorid $C_{13}H_{11}N_4\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 268° (Zers.). Wird am Licht gelb. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Jodid $C_{13}H_{11}N_4\cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 237° (Zers.). — Nitrat $C_{13}H_{11}N_4\cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). — Chloroaurat $C_{13}H_{11}N_4\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 209° (Zers.). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{11}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser).

1-[4-Amino-phenyl]-tetrazol $C_7H_7N_5$ = $\underset{H_2N\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N}{HC=\!=N}$. *B.* Aus 1-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol (s. o.) durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (Freund, Paradies, *B.* **34**, 3121). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. — Liefert beim Kochen mit Permanganat in verd. Schwefelsäure Tetrazol.

5-Azido-tetrazol CHN_7 = $\underset{HN\cdot N:N}{N_3\cdot C=\!=N}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Hydrazino-tetrazol (S. 405) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° (Thiele, Ingle, *A.* **287**, 238). — Nadeln (aus Benzol). Explodiert beim Erhitzen sowie beim Reiben äußerst heftig. Leicht löslich in Wasser und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther. — Beim Kochen mit starker Kalilauge entsteht Stickstoffwasserstoffsäure. — NH_4CN_7. Pulverförmiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol und Benzol. — $AgCN_7$. Selbst in nassem Zustande äußerst explosiv. Unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

2. Stammkerne $C_2H_4N_4$.

1. ***2.3-Dihydro-1.2.3.4-tetrazin***, Osotetrazin $C_2H_4N_4$ = $\underset{HC:N\cdot NH}{HC:N\cdot NH}$ (zu dieser Bezeichnung vgl. v. Pechmann, Bauer, *B.* **33**, 644).

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin $C_{14}H_{12}N_4$ = $\underset{HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. Die von v. Pechmann (*B.* **21**, 2756; vgl. Dieckmann, Platz, *B.* **38**, 2986) so formulierte und als Glyoxalosotetrazon bezeichnete Verbindung ist von Stollé (*B.* **59** [1926], 1742) als α.β-Bis-benzolazo-äthylen (Bd. XVI, S. 32) erkannt worden.

2. ***1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_2H_4N_4 = HC{<}^{N\cdot NH}_{NH\cdot N}{>}CH$.

1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{12}N_4 = HC{<}^{N\cdot N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)\cdot N}{>}CH$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* **53**, 851). — *B.* Neben N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (R., E., *Soc.* **53**, 850; R., *Soc.* **55**, 242; *B.* **30**, 2869). In geringer Menge aus N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin beim Erhitzen auf 190—220° (BAMBERGER, *B.* **30**, 1264; PELLIZZARI, *G.* **26** II, 430). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 180° (R., E.; P.), 179—180° (BAM.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (R., E.). — $C_{14}H_{12}N_4 + HCl + H_2O$. Nadeln. Verliert beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser oder Alkohol den Chlorwasserstoff (R., *Soc.* **55**, 244; P.). — $2C_{14}H_{12}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Platten (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 300° (R., *Soc.* **55**, 244; P.). Schwer löslich in Alkohol.

x-Brom-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{14}H_{11}N_4Br$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Brom in Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 246). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220°.

x.x-Dibrom-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{14}H_{10}N_4Br_2$. *B.* Neben x.x.x-Tribrom-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] aus 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin durch Einw. von Brom in Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 247). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol.

x.x.x-Tribrom-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{14}H_9N_4Br_3$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 224° (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 246). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in siedendem Alkohol.

x-Nitro-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] (F: oberhalb 300°) $C_{14}H_{11}O_2N_5 = C_{14}H_{11}N_4(NO_2)$. *B.* Neben dem nachfolgenden Isomeren vom Schmelzpunkt 145—146° bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 51; RU., ELLIOTT, *Soc.* **53**, 852). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°; löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Wasser (R., E.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Siedehitze das bei 188° schmelzende x-Amino-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{14}H_{13}N_5 = C_{14}H_{11}N_4(NH_2)$ (Nadeln; leicht löslich in Alkohol), dessen Hydrochlorid $C_{14}H_{13}N_5 + HCl$ ebenfalls in Nadeln krystallisiert (R., *B.* **30**, 2870).

x-Nitro-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] (F: 145—146°) $C_{14}H_{11}O_2N_5 = C_{14}H_{11}N_4(NO_2)$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 51). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

x-Sulfo-[1.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{14}H_{12}O_3N_4S = C_{14}H_{11}N_4(SO_3H)$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* **53**, 852). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Ammoniumsalz und Bariumsalz sind schwer löslich in Wasser.

1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-mono-hydroxymethylat $C_{15}H_{16}ON_4 = C_2H_2N_4(CH_3)(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 245). — Chlorid $C_{15}H_{15}N_4\cdot Cl$. Nadeln. F: 244°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{15}H_{15}N_4\cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 214°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{15}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

1.4-Di-o-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{16}H_{16}N_4 = HC{<}^{N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N}{>}CH$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Chloroform bei allmählichem Versetzen mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 52). — Platten (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{16}N_4 + HCl$. Nadeln, die bei 100° Chlorwasserstoff abgeben.

x-Nitro-[1.4-di-o-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{16}H_{15}O_2N_5 = C_{16}H_{15}N_4(NO_2)$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf die vorangehende Verbindung in Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 54). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. Schwer löslich in Alkohol.

x-Sulfo-[1.4-di-o-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{16}H_{16}O_3N_4S = C_{16}H_{15}N_4(SO_3H)$. *B.* Aus 1.4-Di-o-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 53). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser.

1.4-Di-o-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-mono-hydroxymethylat $C_{17}H_{20}ON_4 = C_2H_2N_4(CH_3)(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{19}N_4\cdot I$. *B.* Aus 1.4-Di-o-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 53). Krystalle (aus Wasser). F: 198°.

1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{16}H_{16}N_4 = HC\begin{matrix}\diagup N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\diagup\end{matrix}CH$. *B.* Neben N'-Formyl-N-p-tolyl-hydrazin bei allmählichem Versetzen einer Lösung von p-Tolylhydrazin in Chloroform und Alkohol mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **55**, 247). — Platten (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Eisessig. — $C_{16}H_{16}N_4 + HCl$. Nadeln, die beim Trocknen über Kaliumhydroxyd oder Schwefelsäure Chlorwasserstoff abgeben (R., *Soc.* **57**, 50).

x.x-Dibrom-[1.4-di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{16}H_{14}N_4Br_2$. *B.* Neben einer bei 81° schmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung durch Einw. von Brom auf 1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 51). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 245° (Zers.).

x-Nitro-[1.4-di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin] $C_{16}H_{15}O_2N_5 = C_{16}H_{15}N_4(NO_2)$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 51). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-mono-hydroxymethylat $C_{17}H_{20}ON_4 = C_2H_2N_4(CH_3)(C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{19}N_4\cdot I$. *B.* Aus 1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* **57**, 50). Nadeln (aus Wasser). F: 242°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

3. ***1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_2H_4N_4 = HC\begin{matrix}\diagup NH\cdot NH\diagdown \\ \diagdown N\text{——}N\diagup\end{matrix}CH$. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 828; MÜLLER, HERDEGEN, *J. pr.* [2] **102** [1921], 116; MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, Tl. 3, S. 1536. — *B.* Aus 1.2.4.5-Tetrazin bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (C., D., M., *B.* **40**, 86, 821, 836, 1184 Anm. 1, 1470). — Hellgelbe Prismen (aus Äther oder Benzol). F: 125—126° (Zers.) (C., D., M., *B.* **40**, 837). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Liefert beim Schmelzen 4-Amino-1.2.4-triazol (S. 16). Beim Liegen an der Luft, beim Schütteln der Lösung in Äther oder Benzol, rascher beim Versetzen mit Wasserstoffperoxyd, Quecksilberoxyd, Silbernitrat-Lösung oder Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht 1.2.4.5-Tetrazin. Bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Ameisensäure und Hydrazin. — Gibt schon in geringer Menge mit FEHLINGscher Lösung eine braune bis grüne Färbung.

4. ***5-Methyl-tetrazol*** $C_2H_4N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C = N \\ | \quad\quad | \\ HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\text{——}N \\ \| \quad\quad \| \\ N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$.

2.3-Diphenyl-5-methyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{14}ON_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C\text{————}N \\ \| \quad\quad\quad \| \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht aus N.N'-Diphenyl-C-methyl-formazan (Bd. XVI, S. 16) beim Behandeln mit Isoamylnitrit und Salzsäure in der Kälte (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1750, 1756). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{13}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Gelblichgraues Pulver. F: 238—239° (Zers.). Löslich in Phenol, sonst unlöslich.

5. ***3.5-Endoimino-1.2.4-triazolin*** $C_2H_4N_4 = \begin{matrix}HN\text{————}N \\ | \quad\quad\quad \| \\ HC\begin{matrix}<NH> \\ <NH>\end{matrix}C\end{matrix}$.

1.4-Diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin, Nitron $C_{20}H_{16}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N\text{————}N \\ | \quad\quad\quad \| \\ HC\begin{matrix}<N(C_6H_5)> \\ <N(C_6H_5)>\end{matrix}C\end{matrix}$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (BUSCH, *B.* **38**, 859). — *B.* Beim Erhitzen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin mit 90%iger Ameisensäure im Rohr auf 175° (BUSCH, *B.* **38**, 858; MERCK, D.R.P. 159692; *C.* **1905** I, 1120; *Frdl.* **7**, 713). Bei der Oxydation einer alkoh. Lösung von 1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil mit Ferrichlorid, Permanganat, Chromtrioxyd oder besser Nitrit und Essigsäure (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4054; MERCK, D.R.P. 161235; *C.* **1905** II, 181; *Frdl.* **8**, 1240). — Citronengelbe, chloroformhaltige Nadeln (aus Chloroform + Petroläther), gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 189° (Zers.) (BU., *B.* **38**, 859). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther; die Lösung in Alkohol färbt sich allmählich rot (BU.). — Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge erhält man Benzolazoameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin] (Bd. XVI, S. 24) und wenig N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin (BU., *B.* **38**, 859). Nitron gibt mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches Nitrat und findet deshalb zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure Verwendung (BU., *B.* **38**, 861; BU., MEHRTENS, *B.* **38**, 4055 Anm.; BU., *Fr.* **48**, 368; vgl. ferner auch GUTBIER, *Z. ang. Ch.* **18**, 494; PAAL, MEHRTENS, *C.* **1906** II, 1530; VISSER,

C. **1907** I, 302; LEFFMANN, *C.* **1907** I, 372; COLLINS, *C.* **1907** II, 1710; LITZENDORFF, *Z. ang. Ch.* **20**, 2209; HES, *Fr.* **48**, 81; POOTH, *Fr.* **48**, 375; PAAL, GANGHOFER, *Fr.* **48**, 545; FRANZEN, LÖHMANN, *J. pr.* [2] **79**, 330). Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Pikrats eignet sich Nitron auch zur Bestimmung von Pikrinsäure und umgekehrt Pikrinsäure zur Bestimmung von Nitron (BU., M., *B.* **38**, 4056; BU., BLUME, *Z. ang. Ch.* **21**, 355). Auch mit salpetriger Säure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Oxalsäure, Salicylsäure und Benzoesäure-o-sulfamid gibt Nitron schwer lösliche Salze (V., *C.* **1907** I, 302). Die Salze mit Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Borsäure und Phosphorsäure sind leicht löslich (V.). — $C_{20}H_{16}N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 242° (BU., *B.* **38**, 860). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte. — $C_{20}H_{16}N_4 + 2HCl$. Blättchen. Beginnt gegen 160° Chlorwasserstoff abzuspalten (BU., M., *B.* **38**, 4056). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — $C_{20}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 100—101° (BU., *B.* **38**, 860). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{16}N_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser) (BU., *B.* **38**, 859). Schmilzt oberhalb 260°. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. — $2C_{20}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser (BU., *B.* **38**, 860). — $2C_{20}H_{16}N_4 + 2HCN + Pt(CN)_4$. Graue Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (LEVY, *C.* **1907** II, 796). — Pikrat $C_{20}H_{16}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbes, mikrokrystallines Pulver oder Nadeln (aus Wasser). F: 257—258°. Noch schwerer löslich als das Nitrat (BU., M., *B.* **38**, 4056; BU., BLUME, *Z. ang. Ch.* **21**, 355). — Formiate: $C_{20}H_{16}N_4 + HCO_2H$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168° (Zers.) (BU., *B.* **38**, 860). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Spaltung. — $C_{20}H_{16}N_4 + 2HCO_2H$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol + Äther). Erweicht gegen 120° und schmilzt bei 128° (Zers.) (BU.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Umkrystallisieren in das neutrale Formiat (s. o.) über.

4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{20}H_{15}N_4Br$ =

$$C_6H_4Br\cdot N \text{———} N \quad HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}C$$

B. Aus 4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazolidon-(3)-anil durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (BUSCH, BRANDT, *J. pr.* [2] **74**, 542). — Nadeln (aus Benzol). F: 223° (Zers.). — $C_{20}H_{15}N_4Br + HNO_3$. Nadeln. F: 265°. Leichter löslich als Nitronnitrat.

4-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazoliniumhydroxyd bezw. **1.4-Diphenyl-5-oxy-3-methylanilino-1.2.4-triazolin** $C_{21}H_{20}ON_4$, Formel I bezw. II, **Nitronhydroxymethylat.** Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot N \text{———} N \quad HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(CH_3)(C_6H_5)(OH)}{>}C \qquad \text{II.}\quad C_6H_5\cdot N \text{———} N \quad HO\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$$

Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht aus Nitron beim Kochen mit Methyljodid; beim Versetzen der wäßr. Lösung des Jodids mit Ammoniak in der Kälte erhält man die freie Base (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4056, 4057). — Gelbliches Pulver. Erweicht oberhalb 65° und schmilzt dann allmählich zu einem gelben Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Essigsäure. Elektrische Leitfähigkeit des Jodids bei 25°: BU., M. — Die alkoh. Lösung des Jodids liefert beim Versetzen mit Natronlauge und Behandeln der äther. Lösung des entstandenen roten Öls (Benzolazoameisensäure-[N-methyl-N.N'-diphenyl-amidin]) mit Schwefelwasserstoff N''-Anilino-N-methyl-N.N'-diphenyl-guanidin. — Jodid $C_{21}H_{19}N_4\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. — Nitrat $C_{21}H_{19}N_4\cdot NO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — Pikrat $C_{21}H_{19}N_4\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

4-Phenyl-1-p-tolyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{18}N_4$ =

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N \text{———} N \quad HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}C$$

B. Aus 4-Phenyl-1-p-tolyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4067). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 222°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{18}N_4$ =

$$C_6H_5\cdot N \text{———} N \quad HC{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{>}C$$

B. Aus 1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-p-tolylimid oder 1-Phenyl-4-p-tolyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil (S. 131) durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4067). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 210°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3.5-endo-p-tolylimino-1.2.4-triazolin $C_{22}H_{20}N_4$ =

$C_6H_5 \cdot N$———N
HC<N($C_6H_4 \cdot CH_3$)>C
 <N($C_6H_4 \cdot CH_3$)>

B. Aus N''-Anilino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin beim Erhitzen mit Ameisensäure (D: 1,2) im Autoklaven auf 170° (MERCK, D.R.P. 159692; *C.* **1905** I, 1120; *Frdl.* **7**, 713). Durch Oxydation von 1-Phenyl-4-p-tolyl-1.2.4-triazolidon-(3)-p-tolylimid in essigsaurer Lösung mit Ferrichlorid, Permanganat, Kaliumdichromat, Natriumnitrit oder mit Wasserstoffperoxyd und verd. Schwefelsäure (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4068; MERCK, D.R.P. 161235; *C.* **1905** II, 181; *Frdl.* **8**, 1240). — Gelbe Nadeln. F: 170° (BU., M.; MERCK, D.R.P. 161235). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton und Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol (BU., M.; MERCK, D.R.P. 161235). — Nitrat. Schwer löslich in Wasser (MERCK, D.R.P. 159692).

4-Phenyl-1-benzyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{18}N_4$ =

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N$———N
HC<N(C_6H_5)>C
 <N(C_6H_5)>

B. Man läßt Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) auf Benzylhydrazin einwirken, erhitzt die alkoh. Lösung des entstandenen, nicht näher beschriebenen N''-Benzylamino-N.N'-diphenyl-guanidins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ mit Formaldehyd und oxydiert das erhaltene braune Öl (4-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil) mit Natriumnitrit und Eisessig (BUSCH, BRANDT, *J. pr.* [2] **74**, 546). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 129°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol und Alkohol. — Nitrat. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

1.4-Diphenyl-4-benzyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazoliniumhydroxyd bezw. **1.4-Diphenyl-5-oxy-3-benzylanilino-1.2.4-triazolin** $C_{27}H_{24}ON_4$, Formel I bezw. II. Die

I. $C_6H_5 \cdot N$———N
HC<N(C_6H_5)>C
 <N(C_6H_5)($CH_2 \cdot C_6H_5$)(OH)>

II. $C_6H_5 \cdot N$———N
HO·HC·N(C_6H_5)·C·N(C_6H_5)·$CH_2 \cdot C_6H_5$

Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht aus Nitron (S. 349) beim Erwärmen mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad; man erhält die freie Base beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4058, 4060). — Säulen (aus Alkohol). F: 153°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, schwer in Äther; löslich in warmer Essigsäure. Elektrische Leitfähigkeit des Chlorids bei 25°: BU., M. — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die benzolische Lösung des Reaktionsprodukts N''-Anilino-N.N'-diphenyl-N-benzyl-guanidin. — Chlorid $C_{27}H_{23}N_4 \cdot Cl$. Tafeln mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser. — $C_{27}H_{23}N_4 \cdot Cl + HCl$. Nadeln, die oberhalb 150° erweichen und bei 160° unter Abgabe von Chlorwasserstoff schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat $C_{27}H_{23}N_4 \cdot NO_3$. Nadeln. Schmilzt bei 209° und zersetzt sich wenige Grade höher. In viel siedendem Wasser mit neutraler Reaktion löslich.

4-Phenyl-1-α-naphthyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{24}H_{18}N_4$ =

$C_{10}H_7 \cdot N$———N
HC<N(C_6H_5)>C
 <N(C_6H_5)>

B. Aus N''-α-Naphthylamino-N.N'-diphenyl-guanidin und krystallisierter Ameisensäure beim Erhitzen im Rohr auf 180° (BUSCH, *J. pr.* [2] **74**, 543). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 212°. — $C_{24}H_{18}N_4 + HNO_3$. Krystallpulver. F: 219°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, viel leichter in Alkohol.

4-Pheny-1-β-naphthyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{24}H_{18}N_4$ =

$C_{10}H_7 \cdot N$———N
HC<N(C_6H_5)>C
 <N(C_6H_5)>

B. Aus N''-β-Naphthylamino-N.N'-diphenyl-guanidin und Ameisensäure beim Erhitzen im Rohr auf 180° (BUSCH, *J. pr.* [2] **74**, 545). — Hellgelbe, chloroformhaltige Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 205° (Zers.). — $C_{24}H_{18}N_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

3. Stammkerne $C_3H_6N_4$.

1. ***5-Methyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin*** $C_3H_6N_4$ = $CH_3 \cdot C:N \cdot NH$ / $HC:N \cdot NH$.

2.3-Diphenyl-5-methyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin $C_{15}H_{14}N_4$ = $CH_3 \cdot C:N \cdot N \cdot C_6H_5$ / $HC:N \cdot N \cdot C_6H_5$. Ist als α.β-Bis-benzolazo-α-propylen (Bd. XVI, S. 32) erkannt.

2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-5-methyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin $C_{19}H_{22}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ / $HC:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Ist als α.β-Bis-[4-äthoxy-benzolazo]-α-propylen (Bd. XVI, S. 117) erkannt.

2. ***5-Methyl-3.5-endoimino-1.2.4-triazolin*** $C_3H_6N_4$ = $CH_3\cdot C{<}^{NH}_{NH}{>}C$ (HN——N).

1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{21}H_{18}N_4$ = $C_6H_5\cdot N$——N / $CH_3\cdot C{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}C$. *B.* Beim Erwärmen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4062). Aus 1.4-Diphenyl-5-methyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil durch Oxydation mit Natriumnitrit in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BU., M.). — Bräunliche Krystalle (aus Methanol). F: 245—246°. Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in siedendem Aceton, Methanol und Chloroform. — Zerfällt in alkoholisch-alkalischer Lösung in Essigsäure und N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin. — Nitrat. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{18}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Schmilzt unscharf bei 180—181°. Fast unlöslich in Wasser.

4. Stammkerne $C_4H_8N_4$.

1. ***5.6-Dimethyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin*** $C_4H_8N_4$ = $CH_3\cdot C:N\cdot NH$ / $CH_3\cdot C:N\cdot NH$.

2.3-Diphenyl-5.6-dimethyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin $C_{16}H_{16}N_4$ = $CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. Ist als β.γ-Bis-benzolazo-β-butylen (Bd. XVI, S. 32) erkannt.

2.3-Dibenzoyl-5.6-dimethyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin $C_{18}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diacetyl-bis-benzoylhydrazon durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645; **42**, 664). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°; leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (v. P., B.). — Gibt beim Erhitzen auf etwa 150° 1-Dibenzoylamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (S. 29) (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **78**, 546; *B.* **59** [1926], 1744), beim Behandeln mit konz. Salzsäure 1-Benzamino-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (S. 28) (v. P., B.; ST., *B.* **59**, 1744).

2. ***5-Äthyl-3.5-endoimino-1.2.4-triazolin*** $C_4H_8N_4$ = $C_2H_5\cdot C{<}^{NH}_{NH}{>}C$ (HN——N).

1.4-Diphenyl-5-äthyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{22}H_{20}N_4$ = $C_6H_5\cdot N$——N / $C_2H_5\cdot C{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}C$. *B.* Beim Erwärmen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin mit Propionylchlorid bis auf 140° (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4063). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 229—230°. Löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Leicht löslich in verd. Schwefelsäure und in Essigsäure. — Nitrat. Ziemlich leicht löslich.

5. Verbindung $C_8H_{16}N_4$

$C_8H_{16}N_4$ = H_2C—N——CH_2——N—CH_2 / $>CH_2$ $H_2C<$ / H_2C—N——CH_2——N—CH_2. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IV, S. 250.

6. „Tricrotylidentetramin"

$C_{12}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. Nach DELÉPINE (*C. r.* **144**, 850; *Bl.* [4] **1**, 594) hat Tricrotylidentetramin (Bd. I, S. 730) vielleicht nebenstehende Konstitution.

CH_3 / H_2C—CH—NH / HC   CH / HN—N—CH_2 / $CH_3\cdot HC$—CH_2—C(H)—NH—$CH\cdot CH_3$

D. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_4$.

1. **1.2.4.5-Tetrazin** $C_2H_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* 40, 85). — *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) auf ca. 160° (C., D., M., *B.* 40, 84; vgl. a. HANTZSCH, LEHMANN, *B.* 33, 3676). — Dunkelrote Prismen (durch Sublimation). F: 99° (C., D., M., *B.* 40, 85). Bei der Sublimation im Gemisch mit Bariumoxyd erfolgt zuweilen heftige Explosion (C., D., M., *B.* 41, 3169 Anm. 3). Löslich in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Absorptionsspektrum im dampfförmigen und gelösten Zustand: C., D., M., *B.* 40, 85. — Zersetzt sich am Licht (C., D., M., *B.* 41, 3169 Anm. 3). Liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung in der Kälte 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 349) (C., D., M., *B.* 40, 86, 821, 836). Zersetzt sich beim Lösen in konz. Salzsäure unter Bildung von Stickstoff und Hydrazin; verpufft bei Einw. von konz. Schwefelsäure (C., D., M., *B.* 40, 85).

2. **Verbindung** $C_4H_6N_4$ = HC·CH:N·NH / HC·CH:N·NH (ringförmig verbunden).

Verbindung $C_{16}H_{14}N_4$ = HC·CH:N·N·C_6H_5 / HC·CH:N·N·C_6H_5. Ist als α.δ-Bis-benzolazo-α.γ-butadien (Bd. XVI, S. 33) erkannt.

3. **Di-[Δ^2-imidazolinyl-(2)]** $C_6H_{10}N_4$ = H_2C—N / H_2C·NH $\rangle$C·C$\langle$ N—CH_2 / NH·CH_2. *B.* Aus Dithiooxamid (Bd. II, S. 565) beim Erhitzen mit Äthylendiamin-hydrat auf dem Wasserbad (FORSSELL, *B.* 24, 1846; 25, 2132). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Schwärzung bei 290—300°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Beim Kochen mit Säuren und Alkalilaugen erfolgt Spaltung in Äthylendiamin und Oxalsäure. — $C_6H_{10}N_4 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Strohgelbe Nadeln. — Pikrat $C_6H_{10}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Grüngelber Niederschlag.

Bis-[1-acetyl-Δ^2-imidazolinyl-(2)] $C_{10}H_{14}O_2N_4$ = H_2C——N / H_2C·N(CO·CH_3) $\rangle$C·C$\langle$ N——CH_2 / N(CO·CH_3)·CH_2. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Acetanhydrid (FORSSELL, *B.* 25, 2134). — Krystalle. F: ca. 250°. Sehr leicht löslich in Wasser, anscheinend unter Zersetzung.

Bis-[1-nitroso-Δ^2-imidazolinyl-(2)] $C_6H_8O_2N_6$ = H_2C——N / H_2C·N(NO) $\rangle$C·C$\langle$ N——CH_2 / N(NO)·CH_2. *B.* Aus Di-[Δ^2-imidazolinyl-(2)] bei Einw. von Kaliumnitrit und starker Essigsäure (FORSSELL, *B.* 25, 2133). — Grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Zers.). — Beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren tritt Zersetzung ein.

4. **5.5'-Dimethyl-[di-Δ^5-pyrazolin-spiran-(3.3')]** $C_7H_{12}N_4$ = CH_3·C—CH_2 / N—NH $\rangle$C$\langle$ CH_2—C·CH_3 / NH—N.

2.2'-Diphenyl-5.5'-dimethyl-[di-Δ^5-pyrazolin-spiran-(3.3')] $C_{19}H_{20}N_4$ = CH_3·C——CH_2 / N·N(C_6H_5) $\rangle$C$\langle$ CH_2——C·CH_3 / N(C_6H_5)·N. *B.* Neben δ-Oxo-β.ζ-bis-phenylhydrazono-heptan (Bd. XV, S. 180) aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) und 2 Mol Phenylhydrazin (FEIST, *A.* 257, 292). — Krystallmasse. Erweicht bei 130° und schmilzt bei 140—142°. Ziemlich schwer löslich in Äther; unlöslich in Natronlauge.

E. Stammkerne $C_nH_{2n-6}N_4$.

1. [Imidazolo-4'.5':4.5-pyrimidin][1]**, Purin** $C_5H_4N_4$, Formel I bezw. II. Die eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Purin" abgeleiteten Namen (vgl. E. FISCHER, *B.* **30**, 557; **32**, 448).

I. $N_1{=}C_6H$; HC_2 $_5C{-}NH_7$ $\rangle$ C_8H; $N_3{-}C_4{-}N_9$

II. $N_1{=}C_6H$; HC_2 $_5C{-}N_7$ $\rangle$ C_8H; $N_3{-}C_4{-}N_9H$

Literatur: E. FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907].

B. Beim Erhitzen von 4.5-Diamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 324) mit wasserfreier Ameisensäure im Kohlendioxyd-Strom auf 210° oder beim Erhitzen von 4-Amino-5-formamino-pyrimidin über den Schmelzpunkt (ISAY, *B.* **39**, 251, 257). Beim Kochen von 2.6-Dijod-purin mit Zinkstaub und Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd (E. FISCHER, *B.* **31**, 2551, 2564). — Nadeln (aus Toluol oder Alkohol). F: 216—217° (korr.) (F.). Ist bei schnellem Erhitzen teilweise unzersetzt flüchtig (F.; vgl. a. I.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol, schwerer in heißem Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther und Chloroform (F.). Reagiert gegen Lackmus und Curcuma neutral (F.). — Bleibt bei kurzem Kochen mit Kaliumdichromat in saurer Lösung unverändert (F.). Wird von Permanganat in kalter wäßriger Lösung nicht sofort angegriffen und durch rote rauchende Salpetersäure beim Erwärmen nur langsam zersetzt (F.). — Physiologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2551. — Gibt in wäßr. Lösung mit Phosphorwolframsäure sofort einen weißen Niederschlag (F.). Mit angesäuerter Kaliumwismutjodid-Lösung entsteht eine rote, in der Wärme lösliche Fällung (F.). Ist ferner durch Tannin-Lösung fällbar; Kaliumjodid, NESSLERsches Reagens und Kaliumferrocyanid bewirken keine Fällung (F.). Versetzt man eine Lösung von Purin in rauchender Salzsäure mit überschüssigem Brom, so scheidet sich eine gelbrote Krystallmasse ab, die sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten sofort wieder krystallisiert (F.). — Salze: F. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und 20%iger Salzsäure. — Sulfat. Nadeln. Sehr leicht löslich. — $C_5H_4N_4 + HNO_3$. Krystalle. (aus Wasser). F: ca. 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol. — Natriumsalz. Nadeln (aus Natronlauge). Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Farbloses, krystallinisches Pulver. Löslich in viel heißer verdünnter Salpetersäure. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — Zinksalz. Pulver. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_5H_4N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: ca. 208°. Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser.

7-Methyl-purin $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7-Methyl-2-jod-purin mit Zinkstaub und Wasser (E. FISCHER, *B.* **31**, 2551, 2560). In geringer Menge beim Behandeln von 7-Methyl-2.6-dichlor-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid unter Eiskühlung (F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (korr.) (F.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 820,9 kcal/Mol (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 367; *A. ch.* [7] **20**, 190). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwerer in Benzol (F.). Unlöslich in konz. Alkalilauge (F.). — Wird beim Abdampfen mit verd. Salpetersäure kaum angegriffen (F.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 100° 7-Methyl-purin-monojodmethylat (F.). — Physiologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2552. — Versetzt man eine Lösung von 7-Methyl-purin in konz. Salzsäure mit Brom, so scheidet sich ein gelbroter, krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder in gelbroten Prismen krystallisiert (F.). — Salze: F. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Nadeln (aus Methanol). — Nitrat. Prismen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. — Verbindung mit Mercurichlorid. Prismen (aus Wasser). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 252° (korr.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure.

$N{=}CH$; HC $C{-}N(CH_3)$ $\rangle$ CH; $N{-}C{-}N$

9-Methyl-purin $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9-Methyl-2-jod-purin mit Zinkstaub und Wasser (E. FISCHER, *B.* **31**, 2552, 2573). — Nadeln (aus Toluol). F: 162—163° (korr.). Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in 5—6 Tln. siedendem Toluol. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. — Chloroplatinat. Nadeln. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

$N{=}CH$; HC $C{-}N$ $\rangle$ CH; $N{-}C{-}N(CH_3)$

7-Methyl-purin-monohydroxymethylat $C_7H_{10}ON_4 = C_5H_3N_4(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_7H_9N_4\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-purin mit Methyljodid in Methanol auf 100° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2561). Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 231—232° (korr.). Sehr leicht

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

löslich in Wasser. Beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung entsteht eine alkalisch reagierende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

9-Phenyl-purin $C_{11}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-2-jod-purin mit Zinkstaub und Wasser (E. FISCHER, v. LOEBEN, *B.* **33**, 2278, 2281). — Nadeln (aus Wasser). F: 162—163° (korr.). Im Vakuum unzersetzt sublimierbar. — Löslich in 86 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und verd. Mineralsäuren. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Wasser). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

N=CH; HC C—N; N—C—N(C_6H_5) >CH

7-Methyl-2-chlor-purin $C_6H_5N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7-Methyl-2.6-dichlor-purin oder von 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit Zinkstaub und Wasser (E. FISCHER, *B.* **31**, 2552, 2557, 2558). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 200—201° (korr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in weniger als 5 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit 1n-Alkalilauge auf dem Wasserbad 7-Methyl-2-oxy-purin (Syst. No. 4115) und eine Verbindung $C_6H_7N_4Cl$ [Prismen; F: ca. 251° (Zers.)]. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 145—150° bildet sich 7-Methyl-2-amino-purin (Syst. No. 4115). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Prismen (aus verd. Salpetersäure). Leicht löslich in der Wärme. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. — Verbindung mit Mercurichlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (nach vorhergehendem Sintern). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure).

N=CH; ClC C—N(CH_3); N—C—N >CH

9-Methyl-2-chlor-purin $C_6H_5N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit Zinkstaub und Wasser (E. FISCHER, *B.* **31**, 2552, 2569). — Nadeln (aus Wasser). F: 135° bis 136° (korr.). Löslich in ca. 2 Tln. siedendem Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 9-Methyl-2-jod-purin. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° bildet sich 9-Methyl-2-amino-purin (Syst. No. 4115). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Löslich in kaltem Wasser. — Chloroaurat. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich. — Chloroplatinat. Gelb, krystallinisch. Schwer löslich.

N=CH; ClC C—N; N—C—N(CH_3) >CH

9-Phenyl-2-chlor-purin $C_{11}H_7N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin mit Zinkstaub in 50%igem Alkohol (E. FISCHER, v. LOEBEN, *B.* **33**, 2279, 2280). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162—163° (korr.). Löslich in 600 Tln. siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther und Benzol. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 9-Phenyl-2-jod-purin.

N=CH; ClC C—N; N—C·N(C_6H_5) >CH

7-Methyl-2.6-dichlor-purin $C_6H_4N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Theobromin (Syst. No. 4136) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2400, 2402; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 96925; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 845, 846). — Nadeln (aus Wasser). F: 199—200° (korr.) (F., *B.* **30**, 2402). Löslich in ca. 70 Tln. heißem Wasser und in ca. 30 Tln. siedendem Alkohol (F., *B.* **30**, 2402; B. & S., D. R. P. 96925). Schwer löslich in kalter Alkalilauge (F., *B.* **30**, 2402). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 7-Methyl-2-chlor-purin (F., *B.* **31**, 2552, 2557). Gibt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid unter Eiskühlung 7-Methyl-2-jod-purin und wenig 7-Methylpurin (F., *B.* **31**, 2550, 2552, 2559). Einw. von Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur: F., *B.* **32**, 489. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 170° bildet sich 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (F., *B.* **30**, 2402). Geht beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125° in 7-Methyl-xanthin (Syst. No. 4136) über (F., *B.* **30**, 2403; B. & S., D. R. P. 98638; *C.* **1898** II, 951; *Frdl.* **5**, 848). Liefert bei der Einw. von warmer verdünnter Natronlauge 7-Methyl-2-chlor-hypoxanthin (Syst. No. 4115) (F., *B.* **30**, 2406; B. & S., D. R. P. 96925), bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung 7-Methyl-2-chlor-6-äthoxy-purin (Syst. No. 4045) (F., *B.* **30**, 2405). Beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 7-Methyl-2-chlor-thiohypoxanthin (Syst. No. 4115), bei 100° 7-Methyl-2.6-dithio-xanthin (Syst. No. 4136) (F., *B.* **31**, 431, 432, 434, 440; B. & S., D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 860, 861). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 85—90° erhält man 7-Methyl-2-chlor-6-amino-purin (Syst. No. 4115), beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 160° 7-Methyl-2.6-diamino-purin (Syst. No. 4136) (F., *B.* **31**, 105, 117, 118; B. & S., D. R. P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.*

N=CCl; ClC C—N(CH_3); N—C—N >CH

5, 837; vgl. F., *B.* **31**, 542). Gibt bei kurzem Kochen mit Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung 7-Methyl-2-chlor-6-hydrazino-purin (Syst. No. 4115) und 7.7'-Dimethyl-2.2'-dichlor-[6.6'-hydrazopurin] (Syst. No. 4115) (F., *B.* **31**, 105, 120; B. & S., D. R. P. 96926). Letztgenannte Verbindung bildet sich auch beim Kochen von 7-Methyl-2.6-dichlor-purin mit 7-Methyl-2-chlor-6-hydrazino-purin in wäßr. Lösung (F., *B.* **31**, 122; B. & S., D. R. P. 96926). Liefert beim Kochen mit Methylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung 7-Methyl-2-chlor-6-methylamino-purin (F., *B.* **31**, 119).

2.6.8-Trichlor-purin $C_5HN_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (Syst. No. 4115) mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—155° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2220, 2221; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 96363; *C.* **1898** I, 1252; *Frdl.* **5**, 833). — Blättchen mit $5H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei (F., *B.* **30**, 2222; B. & S., D. R. P. 96363). F: 187—189° (korr.; Zers.) (F., *B.* **30**, 2222). Die wasserfreie Substanz löst sich in ca. 70 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **30**, 2222; **32**, 487, 499; B. & S., D. R. P. 96363). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und Chloroform, sehr schwer in Petroläther (F., *B.* **30**, 2222). Reagiert in wäßr. Lösung stark sauer (F., *B.* **30**, 2223). — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 0° 2.6-Dijod-purin (F., *B.* **31**, 2551, 2561), während bei Zimmertemperatur Hydurinphosphorsäure (S. 356) entsteht (F., *C.* **1898** I, 52; *B.* **31**, 2546, 2547). Geht beim Kochen mit 20%iger Salzsäure oder mit Salpetersäure (D: 1,4) in 2.6-Dichlor-8-oxy-purin über (F., *B.* **30**, 2223). Wird von 1n-Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen (F., *B.* **31**, 3271); bei 100° bildet sich nach längerem Erhitzen 2.8-Dichlor-hypoxanthin (Syst. No. 4115) (F., *B.* **30**, 2227; B. & S., D. R. P. 98199; *C.* **1898** II, 743; *Frdl.* **5**, 844). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 2.8-Dichlor-6-äthoxy-purin (Syst. No. 4045), beim Erhitzen mit konz. Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° 8-Chlor-2.6-diäthoxy-purin (Syst. No. 4069) (F., *B.* **30**, 2233, 2234; B. & S., D. R. P. 97673; *C.* **1898** II, 693; *Frdl.* **5**, 841). Bleibt bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert (F., *B.* **31**, 433, 3276), geht aber beim Erhitzen mit überschüssiger Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 100° in Trithioharnsäure (Syst. No. 4156) über (F., *B.* **31**, 433, 443; B. & S., D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 958; *Frdl.* **5**, 860, 862). Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 100° 2.8-Dichlor-adenin (Syst. No. 4115) (F., *B.* **30**, 2239; B. & S., D. R. P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 836). Beim Behandeln mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 60—70° bildet sich ein Gemisch von 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (F., *B.* **30**, 2224). — Salze: F., *B.* **30**, 2222. — Ammoniumsalz. Nadeln. Ist gegen siedendes Wasser beständig. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Alkalilauge.

Hydurinphosphorsäure $C_4H_9O_3N_4P = C_4H_7N_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 2.6.8-Trichlor-purin bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *C.* **1898** I, 52; *B.* **31**, 2546, 2547). — Ist nur in Form von Salzen isoliert. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte. FEHLINGsche Lösung liefert eine dunkelviolette Flüssigkeit. Die wäßr. Lösung der Salze färbt sich allmählich tiefrot und scheidet beim Kochen einen fast schwarzen Niederschlag ab. Die Lösung der Salze in Ammoniak ist zunächst farblos, färbt sich aber bald violettrot. Beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge wird unter Rotfärbung der Flüssigkeit Ammoniak abgespalten. Das Hydrochlorid zersetzt sich beim Erwärmen mit 14%iger Salzsäure unter Bildung von Phosphorsäure und Ammoniumchlorid. — $C_4H_9O_3N_4P + HCl$ (über Schwefelsäure getrocknet). Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser von ca. 50°. — $C_4H_9O_3N_4P + HI + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Platten (aus verd. Jodwasserstoffsäure). Zersetzt sich bei 100°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin $C_6H_3N_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Behandeln von 2.6.8-Trichlor-purin mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 60—70° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2224). Beim Erhitzen von 7-Methyl-2.6-dichlor-purin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 170° (F., *B.* **30**, 2402). Entsteht ferner bei der Einw. von Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid auf 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (Syst. No. 4115) bei 155—160° (F., *B.* **32**, 271), auf Theobromin (Syst. No. 4136) bei 150—155°, auf 3.7-Dimethyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin (Syst. No. 4136) oder auf 3.7-Dimethyl-harnsäure (Syst. No. 4156) bei 170° sowie auf Kaffein (Syst. No. 4136) bei 175—180° (F., *B.* **28**, 2488, 2489; vgl. F., *B.* **30**, 554). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—161° (korr.) (F., *B.* **28**, 2488). Läßt sich in kleiner Menge bei schnellem Erhitzen fast unzersetzt destillieren (F., *B.* **28**, 2488). Löslich in ca. 320 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **32**, 487, 499). Ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in Aceton, warmem Chloroform, heißem Alkohol und Benzol (F., *B.* **28**, 2488). Unlöslich in

kaltem verdünntem Ammoniak und kalter Alkalilauge (F., *B.* **28**, 2488; **30**, 2403). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 7-Methyl-2-chlor-purin (F., *B.* **31**, 2552, 2558). Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure bildet sich 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (Syst. No. 4115), beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° 7-Methyl-harnsäure (Syst. No. 4156) (F., *B.* **28**, 2490, 2492). Gibt bei der Einw. von wäßr. Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100°, 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (F., *B.* **30**, 1847; **31**, 3271). Alkoholische Kalilauge erzeugt in der Kälte 7-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin (Syst. No. 4045), bei 35—40° 7-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin (Syst. No. 4069) (F., *B.* **30**, 1847, 1848). Beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 0° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid erhält man 7-Methyl-thiohypoxanthin (Syst. No. 4115) und 7-Methyl-8-mercapto-purin(?) (Syst. No. 4115) (F., *B.* **31**, 432, 441). Beim Erhitzen mit überschüssiger Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 100° entsteht 7-Methyl-trithioharnsäure (Syst. No. 4156) (F., *B.* **31**, 433, 442; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 958; *Frdl.* **5**, 860, 862). Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak in der Wärme 7-Methyl-2.6-dichlor-8-amino-purin (Syst. No. 4115) (F., *B.* **30**, 1846, 1856).

```
N=CCl
ClC C———N
 ||  ||     >CCl
N—C—N(CH3)
```

9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin $C_6H_3N_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Behandeln von 2.6.8-Trichlor-purin mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 60—70° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2224). Beim Erhitzen von 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (Syst. No. 4115) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160° bis 165° (F., *B.* **31**, 2568; vgl. F., *B.* **17**, 331). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176,5° (korr.) (F., *B.* **31**, 2569). Löslich in ca. 900 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **32**, 488, 499). Schwer löslich in Aceton (F., *B.* **30**, 2224). Unlöslich in Alkalilauge (F., *B.* **17**, 331; **32**, 488). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 9-Methyl-2-chlor-purin (F., *B.* **31**, 2552, 2569). Einw. von Jodwasserstoff: F., *B.* **31**, 2568; **32**, 488. Gibt beim Abdampfen mit 20%iger Salzsäure 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (Syst. No. 4115), beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125° 9-Methyl-harnsäure (Syst. No. 4156) (F., *B.* **30**, 2224 Anm., 2225). Beim Erhitzen mit wäßr. Alkalilauge bildet sich vorwiegend 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (F., *B.* **30**, 1846, 1853; **31**, 3271; **32**, 488). Alkoholische Kalilauge erzeugt in der Kälte 9-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin (Syst. No. 4045), während beim Kochen 9-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin (Syst. No. 4069) entsteht (F., *B.* **30**, 1846, 1854, 1855). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° 9-Methyl-2.8-dichlor-6-amino-purin (Syst. No. 4115) und wenig 9-Methyl-2.6-dichlor-8-amino-purin(?) (Syst. No. 4115) (F., *B.* **32**, 267, 488).

```
N=CCl
ClC C———N
 ||  ||     >CCl
N—C—N(C6H5)
```

9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin $C_{11}H_5N_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (Syst. No. 4115) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 140° (E. FISCHER, v. LOEBEN, *B.* **33**, 2278). — Krystalle (aus Essigester). F: 210—211° (korr.) (FI., v. L.). Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser (FI., v. L.). Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in Alkalilauge (FI., v. L.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in 50%igem Alkohol 9-Phenyl-2-chlor-purin (FI., v. L.). Gibt bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (FI., v. L.). Beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 60° entsteht vorwiegend 9-Phenyl-2.8-dichlor-6-amino-purin (Syst. No. 4115) neben geringen Mengen 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-amino-purin(?) (Syst. No. 4115) und 9-Phenyl-2-chlor-6.8-diamino-purin(?) (Syst. No. 4136) (FOURNEAU, *B.* **34**, 112, 114).

```
N=CH
IC C—N(CH3)
 ||  ||     >CH
N—C———N
```

7-Methyl-2-jod-purin $C_6H_5N_4I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 7-Methyl-purin beim Behandeln von 7-Methyl-2.6-dichlorpurin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid unter Eiskühlung (E. FISCHER, *B.* **31**, 2550, 2552). — Krystalle (aus Wasser). F: 229° (korr.). Löslich in ca. 35 Tln. siedendem Wasser und in ca. 40 Tln. siedendem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) unter Abscheidung von Jod. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 7-Methyl-purin. Beim Kochen mit 1n-Alkalilauge bildet sich 7-Methyl-2-oxy-purin (Syst. No. 4115), beim Erwärmen mit Kaliumhydrosulfid-Lösung (nicht analysiertes) 7-Methyl-2-mercapto-purin(?) [gelbe Blättchen; zersetzt sich bei ca. 295°]. Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 145—150° führt zur Bildung von 7-Methyl-2-amino-purin (Syst. No. 4115). — Hydrochlorid. Nadeln. — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat. Platten.

```
N=CH
IC C———N
 ||  ||     >CH
N—C—N(CH3)
```

9-Methyl-2-jod-purin $C_6H_5N_4I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 9-Methyl-2-chlorpurin (E. FISCHER, *B.* **31**, 2552, 2571). — Prismen (aus Wasser). Sintert gegen 165° und schmilzt bei 171—172° (korr.). Löslich in ca. 12 Tln.

siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 9-Methyl-purin. — Hydrojodid. Hellgelbe Krystalle. — Nitrat. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Wird durch Wasser hydrolysiert. — Chloroplatinat. Gelb, krystallinisch.

9-Phenyl-2-jod-purin $C_{11}H_7N_4I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 9-Phenyl-2-chlor-purin (E. FISCHER, v. LOEBEN, *B.* **33**, 2280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (korr.). Löslich in ca. 1500 Tln. heißem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abscheidung von Jod. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 9-Phenylpurin.

2.6-Dijod-purin $C_5H_2N_4I_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 2.6.8-Trichlor-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 0° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2551, 2561). — Krystallpulver. F: ca. 224° (unkorr.; Zers.). Löslich in 800—900 Tln. siedendem Wasser und in ca. 65 Tln. siedendem Alkohol. Ziemlich schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, leicht in verd. Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser Purin. Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° bildet sich Xanthin (Syst. No. 4136). Zersetzt sich beim Behandeln mit warmer Salpetersäure (D: 1,4) unter Abscheidung von Jod. — Natriumsalz. Krystallpulver. — Kaliumsalz. Nadeln. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich.

2. Stammkerne $C_6H_6N_4$.

1. ***1.4-Dihydro-benzotetrazin*** $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

1-Methyl-1.4-dihydro-benzotetrazin $C_7H_8N_4 = C_6H_4\langle{}^{NH—N}_{N(CH_3)\cdot N}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N-Methyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin in salzsaurer Lösung unter Kühlung (HEMPEL, *J. pr.* [2] **41**, 176). — Blättchen. F: 62°. Leicht löslich in Benzol, Äther, warmem Alkohol und warmem Petroläther. Löslich in Mineralsäuren mit roter Farbe. Leicht löslich in heißer konzentrierter Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 80—100° eine Verbindung $C_5H_4O_8N_4$ [goldgelbe Prismen; F: 127°].

2. ***Diimidazyl-(2.2')*** (Glykosin) $C_6H_6N_4$ = HC—N≻C·C≺N—CH / HC·NH NH·CH. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *B.* **16**, 546 Anm. 1; JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* **51**, 553; LEHMSTEDT, *A.* **456** [1927], 253. — *B.* Neben Imidazol bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Glyoxal (DEBUS, *A.* **107**, 199; LJUBAWIN, Ж. **7**, 254; WYSS, *B.* **9**, 1543; **10**, 1366). Beim Behandeln von β.β.β-Trichlor-milchsäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (PINNER, *B.* **17**, 2000; vgl. J., CL., *Soc.* **51**, 555 Anm.; KÖLLN, *A.* **416** [1918], 231). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sublimiert, ohne zu schmelzen, in Nadeln (D.). Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (D.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (J., CL.). Leicht löslich in Säuren (D.) und in siedender Natronlauge (WYSS, *B.* **10**, 1375). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung einen violettschwarzen Farbstoff (RADZISZEWSKI, *B.* **17**, 1290; vgl. hierzu LE.). Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid 1.1'-Dibenzyl-diimidazyl-(2.2') (J., CL.). — Hydrochlorid. Krystalle (D.). Leicht löslich in Wasser (P.). — $Ag_2C_6H_4N_4$ (LE.; vgl. WYSS, *B.* **10**, 1375). — $C_6H_6N_4 + 2HCl + 2HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser) (LE.; vgl. D.). — $2C_6H_6N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Krystalle (J., CL.). — $C_6H_6N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (D.). — $C_6H_6N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$. Tiefgelbe Krystalle (J., CL.). — Oxalat $C_6H_6N_4 + 2C_2H_2O_4$. Warzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (P.).

1.1'-Dibenzyl-diimidazyl-(2.2') $C_{20}H_{18}N_4$ = HC—N≻C·C≺N—CH / HC·N(CH₂·C₆H₅) N(CH₂·C₆H₅)·CH. *B.* Beim Kochen von Diimidazyl-(2.2') mit Benzylchlorid (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* **51**, 555). — Tafeln (aus Alkohol). F: 145°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Petroläther.

3. ***6-Methyl-purin*** $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 353) mit wasserfreier Ameisensäure im Kohlendioxyd-Strom auf 210° oder beim Erhitzen von 5(oder 6)-Amino-6(oder 5)-formamino-

4-methyl-pyrimidin über den Schmelzpunkt (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1237, 1246). — Nadeln (aus Toluol). F: 235—236°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, löslich in heißem Nitrobenzol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Hydrochlorid. Prismen. Sehr leicht löslich. — Kaliumsalz. Nadeln. — $C_6H_6N_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 100°). Gelbe Nadeln. Wird bei 150° wasserfrei. — Pikrat. Krystallpulver. Schwer löslich.

4. ***8-Methyl-purin*** $C_6H_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Diamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 324) mit Essigsäureanhydrid im Kohlendioxyd-Strom auf 210° (ISAY, *B.* **39**, 251, 258). — Nadeln. F: 265—266°. Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, Nitrobenzol und Essigester, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Hydrochlorid. Prismen (aus konz. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Nadeln (aus konz. Jodwasserstoffsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_6N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln.

3. Stammkerne $C_7H_8N_4$.

1. ***6-Methyl-2.3-dihydro-benzotetrazin*** $C_7H_8N_4$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

3-p-Tolyl-6-methyl-2.3-dihydro-benzotetrazin $C_{14}H_{14}N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen eines Salzes des 3.4'-Dimethyl-azobenzol-diazoniumhydroxyds-(6) mit Zinnchlorür-Lösung in verd. Alkohol (ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1457, 1460). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Äther, löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in heißem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. — Liefert bei der Einw. von Brom in alkoholischer oder essigsaurer Lösung 3.4'-Dimethyl-azobenzol-diazoniumperbromid-(6). Beim Erhitzen mit Silberoxyd in Alkohol bildet sich 3.4'-Dimethyl-azobenzol. Bleibt beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) unverändert.

3-p-Tolyl-2-acetyl-6-methyl-2.3-dihydro-benzotetrazin $C_{16}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-6-methyl-2.3-dihydro-benzotetrazin mit Acetylchlorid (ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1458). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132—134°.

2. ***4.6-Dimethyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Dimethyltriazopyridazin") $C_7H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Acetylaceton in Alkohol unter Zusatz von etwas Piperidin (BÜLOW, *B.* **42**, 2210, 2212, 3555). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 122—123°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und siedendem Wasser, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Ist giftig. — $C_7H_8N_4 + HNO_3$. Nadeln. F: 180—181° (Zers.). Verliert an der Luft Salpetersäure.

3. ***5.7-Dimethyl-1.3.4-triaza-indolizin*** („Dimethyltriazopyrimidin") $C_7H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Triazolon-(3)-imid mit Acetylaceton in absol. Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4638, 4640). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 133°. Bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in siedendem Ligroin. Sehr leicht löslich in konz. Salpetersäure. — $C_7H_8N_4 + AgNO_3$. Nadeln.

4. Stammkerne $C_8H_{10}N_4$.

1. ***5.7-Dimethyl-2.3-dihydro-benzotetrazin*** $C_8H_{10}N_4$, Formel III, bezw. desmotrope Formen.

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-5.7-dimethyl-2.3-dihydro-benzotetrazin $C_{16}H_{18}N_4$, Formel IV, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen eines Salzes des 2.4.3'.5'-Tetramethyl-azobenzol-diazoniumhydroxyds-(2') mit Zinnchlorür in alkoholisch-essigsaurer Lösung (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 543). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Essigsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren. — Liefert bei der Einw. von Brom in alkoh. oder essigsaurer Lösung 2.4.3'.5'-Tetramethyl-azobenzol-diazoniumperbromid-(2'). Beim Erwärmen mit Silberoxyd in Alkohol bildet sich 2.4.3'.5'-Tetramethyl-azobenzol. Ist gegen Reduktionsmittel beständig.

2. *α.β-Di-[pyrazolyl-(3)]-äthan* $C_8H_{10}N_4$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot N \qquad\qquad N\cdot NH\cdot CH\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5.5'-Äthylen-bis-[pyrazol-carbonsäure-(3)] (Syst. No. 4173) (GRAY, *B.* **33**, 1222). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 150—151°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Ligroin.

3. *5.5'-Dimethyl-dipyrazolyl-(3.3')* $C_8H_{10}N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}CH \quad HC{=}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:C\text{——}C:N\cdot NH\end{array}$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dimethyl-dipyrazolyl-(3.3') $C_{20}H_{18}N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}CH \quad HC{=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\text{——}C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Oxalyldiaceton mit 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 295). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. Unlöslich in Alkalilauge.

4. *3.3'-Dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')* $C_8H_{10}N_4$ = $\begin{array}{l}HC{=}C\text{————}C{=}CH \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N\cdot NH\end{array}$.

1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{20}H_{18}N_4$ = $\begin{array}{l}HC{=}C\text{————}C{=}CH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 340). — *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (Syst. No. 4138) mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 220—225° (ST., M., *A.* **352**, 326, 338). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 150°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in konz. Säuren. — Chloroaurat. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 207—208°. — Chloroplatinat. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Pikrat. Zinnoberrote Nadeln (aus Äther). F: 159° bis 160°.

1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-hydroxymethylat-(2) $C_{21}H_{22}ON_4$ = $\begin{array}{l}HC{=}C\text{————}C{=}CH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{21}H_{21}N_4\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 339). Blättchen (aus Wasser). F: 236—237°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Äther.

1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-hydroxymethylat-(2.2') $C_{22}H_{26}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}HC{=}C\text{————}C{=}CH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. — Dijodid $C_{22}H_{24}N_4I_2$. *B.* Neben 1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2) beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') mit Methyljodid im Rohr auf 120° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 340). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 182—183° (Zers.). Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft schnell braun.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dichlor-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{20}H_{16}N_4Cl_2$ = $\begin{array}{l}ClC{=}C\text{————}C{=}CCl \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 170° (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 57, 78). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther. Unlöslich in Natronlauge. Löst sich in konz. Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. — Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid-Lösung 1.1'-Diphenyl-5.5'-dichlor-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-jodmethylat-(2.2'), während beim Erhitzen mit Methyljodid hauptsächlich (nicht näher untersuchtes) 1.1'-Diphenyl-5.5'-dijod-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-jodmethylat-(2.2') [F: 210—215° (Zers.)] entsteht.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dichlor-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-hydroxymethylat-(2.2') $C_{22}H_{24}O_2N_4Cl_2$ = $\begin{array}{l}ClC{=}C\text{————}C{=}CCl \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)(OH):C\cdot CH_3 \quad CH_3\cdot C:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erwärmen von 1.1'-Diphenyl-5.5'-dichlor-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid-Lösung (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**,

79). Das Dichlorid (Bisantipyrinchlorid) erhält man aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberchlorid in wäßr. Lösung (M., R., SCH.). — Das Dijodid liefert bei der Einw. von wäßriger oder alkoholischer Natriumhydrosulfid-Lösung in der Wärme 1.1'-Diphenyl-5.5'-dithion-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (Bisthiopyrin; Syst. No. 4138). Beim Erhitzen des Dichlorids mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 130—140° bildet sich 1.1'-Diphenyl-5.5'-diimino-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (Bisiminopyrin; Syst. No. 4138). Erhitzt man das Dichlorid mit wäßr. Ammoniak auf 250° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid, so erhält man 1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-acetimino-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (Syst. No. 4138). — Dichlorid, Bisantipyrinchlorid $C_{22}H_{22}Cl_2N_4Cl_2 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 225°. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet beim Trocknen neben dem Krystallwasser Methylchlorid ab. — Dijodid $C_{22}H_{22}Cl_2N_4I_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 205°. Verliert beim Trocknen im Vakuumexsiccator $2H_2O$, bei weiterem Trocknen bei 100—105° den Rest des Krystallwassers unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyljodid.

5. ***2.2'-Dimethyl-diimidazyl-(4.4')*** $C_8H_{10}N_4$ = $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \cdot C \text{——} C \cdot NH \diagdown \\ \diagdown N \text{—} CH \quad HC \text{—} N \diagup \end{matrix} C \cdot CH_3$.

3.3'-Diäthyl-2.2'-dimethyl-diimidazyl-(4.4') (Dioxaläthylin) $C_{12}H_{18}N_4$ = $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5) \cdot C \text{——} C \cdot N(C_2H_5) \diagdown \\ \diagdown N \text{———} CH \quad HC \text{———} N \diagup \end{matrix} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol mit Natrium in Petroläther (WALLACH, OPPENHEIM, *B.* **10**, 1194; W., *A.* **214**, 297). — Öl. Siedet oberhalb 300° (W., O.; W.). — $C_{12}H_{18}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ (W., O.; W.). Amorph. Sehr schwer löslich (W., O.).

6. ***4.5.6-Trimethyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Trimethyltriazopyridazin") $C_8H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Methyl-acetylaceton in absol. Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin (BÜLOW, *B.* **42**, 2210, 2214, 3555). — Krystalle (aus Wasser, Essigester oder Benzol + Ligroin). F: 129°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und siedendem Wasser, leicht in siedendem Essigester, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Wird von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung langsam, schneller in Gegenwart von etwas Säure oder Alkalilauge angegriffen. — Wirkt giftig.

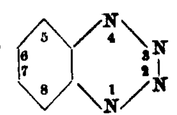
7. ***5.6.7-Trimethyl-1.3.4-triaza-indolizin*** („Trimethyltriazopyrimidin") $C_8H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Triazolon-(3)-imid mit Methyl-acetylaceton in absol. Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4638, 4641). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 135—136°. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in kaltem Äther.

5. 5.6.8-Trimethyl-2.3-dihydro-benzotetrazin $C_9H_{12}N_4$, Formel I.

3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5.6.8-trimethyl-2.3-dihydrobenzotetrazin $C_{18}H_{22}N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von 2.3.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-azobenzol-diazoniumchlorid-(6) mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 547). — Tafeln (aus Alkohol). F: 151—153°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther. — Liefert bei der Einw. von Brom 2.3.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-azobenzol-diazoniumperbromid-(6). Ist gegen Reduktionsmittel beständig.

6. Bis-[3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[3.5-dimethyl-pyrazol] $C_{11}H_{16}N_4$ = $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \text{——} C \text{——} CH_2 \text{——} C \text{——} C \cdot CH_3 \\ N \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von flüssigem Methylen-bis-acetylaceton mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (RABE, ELZE, *A.* **323**, 110; vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2155). — Krystalle. F: 280°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

F. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_4$.



1. Benzotetrazin $C_6H_4N_4$. Bezifferung der vom Namen „Benzotetrazin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

2. 5-Phenyl-tetrazol („Benzenyltetrazotsäure") $C_7H_6N_4$ = $C_6H_5\cdot C{=}N$ / $HN\cdot N{:}N$ bezw. $C_6H_5\cdot C{-}N$ / $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von Benzamidrazon (Bd. IX, S. 328) mit Natriumnitrit in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung (PINNER, *B.* **27**, 990, 994; *A.* **297**, 229, 235, 248). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N.N'-Bis-[α-imino-benzyl]-hydrazin (Bd. IX, S. 329) in essigsaurer Lösung (P., *B.* **27**, 990, 998; *A.* **297**, 252). Neben Benzenyloxytetrazotsäure bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Kaliumsalz der Benzenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 331) in wäßr. Lösung (W. LOSSEN, CL. LOSSEN, *A.* **263**, 96, 101; W. L., STATIUS, *A.* **298**, 91). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch pyramidal (HECHT, *A.* **263**, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 638). F: 212—213° (Zers.) (W. L., CL. L.), 215° (Zers.) (P., *A.* **297**, 248). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W. L., CL. L.). Löslich in Alkalicarbonat-Lösung (W. L., ST.; P., *B.* **27**, 999; *A.* **297**, 248, 252). Läßt sich mit den gebräuchlichen Indicatoren (Phenolphthalein, Lackmus, Rosolsäure) als einbasische Säure titrieren (W. L., CL. L.). — Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen explosionsartig (W. L., CL. L.; W. L., ST.). Bei langsamem Erhitzen über den Schmelzpunkt bilden sich 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (S. 81) und wenig 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (S. 376) (W. L., ST.; vgl. a. W. L., CL. L.; P., *A.* **297**, 249). Liefert beim Erhitzen mit Bromwasser im Rohr auf 160° 5-[x-Brom-phenyl]-tetrazol (W. L., ST.). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht 5-[3-Nitro-phenyl]-tetrazol (W. L., ST.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220° in Kohlendioxyd, Stickstoff, Ammoniak und Anilin (W. L., CL. L.). Bleibt beim Erhitzen mit Kalilauge auf ca. 240° unverändert (W. L., CL. L.). — $NH_4C_7H_5N_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blättchen (aus Alkohol + Äther) (W. L., ST.). — $NaC_7H_5N_4 + 3H_2O$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser (W. L., ST.). — $KC_7H_5N_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blättchen (aus Alkohol + Äther) (W. L., CL. L.). — $Cu(C_7H_5N_4)_2$ (bei 100°). Zersetzt sich bei 130° (W. L., ST.). — $AgC_7H_5N_4$. Amorph (W. L., CL. L.). — $Ca(C_7H_5N_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird bei 140—150° wasserfrei (W. L., ST.). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5N_4)_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blätter (W. L., CL. L.).

1(oder 2)-Methyl-5-phenyl-tetrazol $C_8H_8N_4$ = $C_6H_5\cdot C{=}N$ / $CH_3\cdot N\cdot N{:}N$ oder $C_6H_5\cdot C{-}N$ / $N\cdot N(CH_3)\cdot N$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes des 5-Phenyl-tetrazols mit Methyljodid in Äther (LOSSEN, STATIUS, *A.* **298**, 95). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 40°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 5-Phenyl-tetrazol; daneben entstehen Methylchlorid, Methylamin, Ammoniak und andere Zersetzungsprodukte.

1(oder 2)-Äthyl-5-phenyl-tetrazol $C_9H_{10}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{=}N$ / $C_2H_5\cdot N\cdot N{:}N$ oder $C_6H_5\cdot C{-}N$ / $N\cdot N(C_2H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Phenyl-tetrazol mit Äthyljodid in Kaliumäthylat-Lösung (W. LOSSEN, CL. LOSSEN, *A.* **263**, 106). — Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und konz. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 240° unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd, Äthylchlorid, Äthylamin, Benzoesäure und Anilin.

1.5-Diphenyl-tetrazol $C_{13}H_{10}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{=}N$ / $C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (SCHROETER, *B.* **42**, 2343). — *B.* Beim Erwärmen von Benzophenonchlorid mit Natriumazid in Diisoamyläther im Kohlendioxyd-Strom auf 140—160° (SCH., *B.* **42**, 2341, 2342, 3360). Bei kurzem Erwärmen von Benzoesäure-phenylimid-chlorid mit Natriumazid in Diisoamyläther (SCH., *B.* **42**, 3359, 3360). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (SCH., *B.* **42**, 2343).

2.5-Diphenyl-tetrazol $C_{13}H_{10}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{-}N$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Zur Molekulargewichtsbestimmung vgl. WEDEKIND, *B.* **31**, 949, 950. — *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Phenylazid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung im Rohr im Wasserbad (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **40**, 2402, 2403; vgl. D., M., *B.* **43** [1910], 2899). Aus Guanazylbenzol (Bd. XVI, S. 18) beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Chloroform-Lösung oder beim

Erwärmen mit 20 Tln. konz. Salpetersäure auf 40—50° (W., *B.* **30**, 449, 450). Beim Behandeln von 3-[4-Oxy-phenyl]-2.5-diphenyl-tetrazoliumnitrat mit Permanganat-Lösung (W., *B.* **29**, 1849, 1854). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101,5—102° (D., M., *B.* **40**, 2404). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Alkohol (W., *B.* **29**, 1854). Unlöslich in Alkalilauge (W., *B.* **29**, 1855). — Wird von konzentrierter oder rauchender Salpetersäure sowie von konz. Schwefelsäure kaum angegriffen (W., *B.* **29**, 1854, 1855). Verbindet sich auch bei 3-stdg. Erhitzen auf 100° nicht mit Methyljodid (W., *B.* **29**, 1855).

2-[4-Brom-phenyl]-5-phenyl-tetrazol $C_{13}H_9N_4Br$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4Br)\cdot \overset{\|}{N}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] mit Phenylazid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung im Rohr im Wasserbad (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **40**, 2402, 2404). — Blaßgelbe Prismen. F: 122°.

2.3.5-Triphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Isoamylnitrit auf N.N'-Diphenyl-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 17) in alkoh. Salzsäure (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 2922, 2928). Das Bromid bildet sich beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formazylbenzol mit gelbem Quecksilberoxyd in Methanol und Neutralisieren der filtrierten und mit Wasser verd. Lösung mit Bromwasserstoffsäure (v. P., R.). Eine wäßr. Lösung der Base erhält man beim Schütteln der wäßr. Lösung des Chlorids mit Silberoxyd (v. P., R.). — Die wäßr. Lösung der Base ist farblos, reagiert stark alkalisch und schmeckt bitter. Die wäßr. Lösungen der Salze reagieren neutral und besitzen bitteren Geschmack. — Bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid bildet sich N.N'-Diphenyl-formazylbenzol. — Chlorid $C_{19}H_{15}N_4\cdot Cl$. Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol + Äther), die bei 105° alkoholfrei werden; Nadeln mit $1CHCl_3$ (aus Chloroform). F: 243° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Färbt sich am Licht gelb. — Bromid $C_{19}H_{15}N_4\cdot Br$. Prismen mit 1,5 H_2O (aus Wasser), die bei 105° wasserfrei sind; Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol + Äther). F: 255° (Zers.). — Carbonat. Krystallinisch. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{15}N_4\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 237°.

2-p-Tolyl-3.5-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{18}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Chlorid $C_{20}H_{17}N_4\cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 68) mit Isoamylnitrit in alkoh. Salzsäure (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 2930). Krystalle mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol + Äther). Wird bei 105° alkoholfrei. F: 229°.

3-[4-Oxy-phenyl]-2.5-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{16}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot \overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 3-[4-Methoxy-phenyl]-2.5-diphenyl-tetrazoliumchlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° (WEDEKIND, *B.* **29**, 1849, 1852). — Das Nitrat liefert bei der Einw. von Permanganat-Lösung 2.5-Diphenyl-tetrazol. Beim Behandeln einer wäßrig-ammoniakalischen Lösung des Chlorids mit Ammoniumsulfid-Lösung bei 50—60° bildet sich (nicht analysiertes) N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-formazylbenzol $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ [F: 153—155°]. — Physiologische Wirkung auf Tiere: W. — Chlorid $C_{19}H_{15}ON_4\cdot Cl$. Blaßgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 243—244° (Schwärzung). Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in siedendem Wasser und Alkohol bei Gegenwart von Säuren. Löslich in Ammoniak, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung mit orangeroter Farbe. — Nitrat. Schwer löslich.

3-[4-Methoxy-phenyl]-2.5-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 115) mit Isoamylnitrit in alkoh. Salzsäure (WEDEKIND, *B.* **29**, 1849, 1851). Das Jodid erhält man aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Kaliumjodid (W.). — Chlorid. Nadeln (aus Chloroform + Äther). Leicht löslich. — Jodid $C_{20}H_{17}ON_4\cdot I$. Prismen (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). Schmilzt unscharf bei 135—140°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leichter in Chloroform und Alkohol.

3-[3-Carboxy-phenyl]-2.5-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{16}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot \overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid. *B.* Beim Behandeln von N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 231) mit nitrosen Gasen

in alkoh. Salzsäure und Fällen der wäßr. Lösung des entstandenen Chlorids mit Kaliumjodid (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). Hellgelbes Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 217°.

3-[4-Acetamino-phenyl]-2.5-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{21}H_{19}O_2N_5$ = $C_6H_5\cdot C \!=\! N$ / $N\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{21}H_{18}ON_5\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von N-Phenyl-N'-[4-acetamino-phenyl]-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 328) mit nitrosen Gasen in alkoh. Salzsäure und Fällen der mit Wasser verd. Lösung mit Kaliumjodid (WEDEKIND, *B.* **32**, 1919). Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt gegen 289° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

1-Oxy-5-phenyl-tetrazol $C_7H_6ON_4$ = $C_6H_5\cdot C \!=\! N$ / $HO\cdot N\cdot N:N$. *B.* Beim Behandeln von Benzhydroximsäure-chlorid mit Natriumazid in Äther (FORSTER, *Soc.* **95**, 184, 186). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Benzhydrazidoxim in salzsaurer Lösung unter Kühlung (WIELAND, *B.* **42**, 4201, 4203). — Nadeln (aus Petroläther, Chloroform oder verd. Alkohol). F: 121° (Zers.) (W.), ca. 124° (Zers.) (F.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Chloroform (F.). 1 g löst sich in ca. 200 cm³ heißem Petroläther (Kp: 60—80°) (F.). Unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung, leicht löslich in Alkalilauge (F.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung und Bildung von Benzonitril (F.). Dieser Zerfall findet bisweilen auch in kalten indifferenten Lösungsmitteln statt (W.). Spaltet bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder von Zinnchlorür + Salzsäure 1 Mol Stickstoff ab; im ersten Fall läßt sich neben Stickstoff Benzoesäure nachweisen (F.; vgl. a. W.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge bilden sich Benzonitril, Stickstoff und untersalpetrige Säure (W.; vgl. F.).

1-Benzoyloxy-5-phenyl-tetrazol $C_{14}H_{10}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C \!=\! N$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N\cdot N:N$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Oxy-5-phenyl-tetrazol in alkal. Lösung (FORSTER, *Soc.* **95**, 185, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (Zers.) (F.; WIELAND, *B.* **42**, 4203). Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Petroläther (F.).

1-p-Toluolsulfonyloxy-5-phenyl-tetrazol $C_{14}H_{12}O_3N_4S$ = $C_6H_5\cdot C \!=\! N$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot N\cdot N:N$. *B.* Beim Schütteln einer alkal. Lösung von 1-Oxy-5-phenyl-tetrazol mit p-Toluolsulfochlorid in Äther (FORSTER, *Soc.* **95**, 185, 189). — Prismen (aus Petroläther). F: 91—92° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Petroläther.

1-β-Naphthalinsulfonyloxy-5-phenyl-tetrazol $C_{17}H_{12}O_3N_4S$ = $C_6H_5\cdot C \!=\! N$ / $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot O\cdot N\cdot N:N$. *B.* Aus 1-Oxy-5-phenyl-tetrazol und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther in Gegenwart von Alkalilauge (FORSTER, *Soc.* **95**, 185, 189). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (Zers.). Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol.

5-[x-Brom-phenyl]-tetrazol $C_7H_5N_4Br$ = $C_6H_4Br\cdot C \!=\! N$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_4Br\cdot C \!-\! N$ / $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Phenyl-tetrazol mit Bromwasser im Rohr auf 160° (LOSSEN, STATIUS, *A.* **298**, 102). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 265°. Unlöslich in Benzol und Petroläther, schwer löslich in Eisessig und kaltem Wasser.

5-[3-Nitro-phenyl]-tetrazol $C_7H_5O_2N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C \!=\! N$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C \!-\! N$ / $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Bei der Einw. von kalter Salpeterschwefelsäure auf 5-Phenyl-tetrazol (LOSSEN, STATIUS, *A.* **298**, 104). — Prismen (aus Wasser). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Benzol. — $AgC_7H_4O_2N_5$. Amorph. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. — $Ba(C_7H_4O_2N_5)_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Amorph. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

5-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol $C_7H_5O_2N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C \!=\! N$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C \!-\! N$ / $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 4-Nitro-benzamidrazon in essigsaurer Lösung (PINNER, *A.* **298**, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (Rotfärbung). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol.

1-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazol $C_{13}H_9O_2N_5$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2914. — *B.* Beim Kochen von Phenyl-[4-nitro-phenyl]-dichlor-methan (Bd. V, S. 594) mit Silberazid in Diisoamyläther (SCHROETER, *B.* **42**, 3360). — Blaßgelbe Blättchen. F: 177—178° (SCH.).

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazol $C_{13}H_9O_2N_5$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von N-Phenyl-N′-guanyl-C-[4-nitro-phenyl]-formazan (Bd. XVI, S. 20) mit konz. Salpetersäure auf 70° (WEDEKIND, *B.* **31**, 475, 478). Beim Behandeln von 2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazoliumnitrat mit Permanganat-Lösung bei 60° (W., *B.* **31**, 474, 477). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 199—200° (W., *B.* **31**, 478). Löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (W., *B.* **31**, 478). Schwer löslich in konz. Salpetersäure (W., *B.* **31**, 478). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Phenyl-5-[4-amino-phenyl]-tetrazol (W., *B.* **31**, 478, 946).

2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{15}O_4N_5$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von (rohem) 2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazoliumchlorid mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140—150° (WEDEKIND, *B.* **31**, 474, 477). — Das Nitrat liefert bei der Einw. von Permanganat-Lösung bei 60° 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazol. Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung des Chlorids mit gelbem Schwefelammonium bei ca. 60° bildet sich N-Phenyl-N′-[4-oxy-phenyl]-4-nitro-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 115). — Chlorid $C_{19}H_{14}O_3N_5\cdot Cl$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Ammoniak, Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung ist rotgelb.

2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_4N_5$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{20}H_{16}O_3N_5\cdot I$ (im Vakuum getrocknet). *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf N-Phenyl-N′-[4-methoxy-phenyl]-4-nitro-formazylbenzol (Bd. XVI, S. 115) in Chloroform + alkoh. Salzsäure und Behandeln der wäßr. Lösung des entstandenen Chlorids mit Kaliumjodid (WEDEKIND, *B.* **31**, 475, 476). Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 166—168°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte.

3. Stammkerne $C_8H_8N_4$.

1. *5-p-Tolyl-tetrazol* („p-Tolenyltetrazotsäure") $C_8H_8N_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus p-Tolenylamidrazon (Bd. IX, S. 495) bei der Einw. von Natriumnitrit in mineralsaurer Lösung oder von Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3278; P., *A.* **298**, 7, 8). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N.N′-Bis-[α-imino-4-methyl-benzyl]-hydrazin (Bd. IX, S. 496) in essigsaurer Lösung (P., C.; P.). Bei längerer Einw. von Natriumamalgam auf das Kaliumsalz der p-Tolenyldioxytetrazotsäure (Bd. IX, S. 496) in verdünnter wäßriger Lösung (LOSSEN, KIRSCHNICK, *A.* **298**, 105). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Zers.) (P., C.; P.), 248° (L., K.; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **138** [1933], 7). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (P., C.; P.; L., K.). Unlöslich in Säuren, löslich in Kaliumcarbonat-Lösung (P., C.). Reagiert stark sauer (P., C.). — Verhält sich beim Erhitzen wie 5-Phenyl-tetrazol (L., K.; ST.). Liefert bei $^1/_2$-stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-p-tolamidin (Bd. IX, S. 490); bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man 2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-1.3.5-triazin (S. 93) (P., C.; P.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 240—250° unter Bildung von p-Toluylsäure und p-Toluidin (L., K.). — $AgC_8H_7N_4$ (P., C.; P.; L., K.). Krystallpulver. Verpufft oberhalb 250° (P., C.; P.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Ammoniak (P., C.; P.).

2. *5-Phenyl-3.5-endoimino-1.2.4-triazolin* $C_8H_8N_4$ = $\begin{matrix} HN{-\!-\!-}N \\ C_6H_5\cdot C{<}^{NH}_{NH}{>}C \end{matrix}$.

1.4.5-Triphenyl-3.5-endoimino-1.2.4-triazolin $C_{20}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot N$——N; $C_6H_5\cdot C<^{NH}_{N(C_6H_5)}>C$.

B. Beim Erhitzen von 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin-S-jodmethylat (Syst. No. 4671) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 232; vgl. B., MEHRTENS, *B.* **38**, 4051). In geringer Menge beim Erhitzen von 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4671) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 210° bis 220° (B., K., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (B., K., SCH.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Benzol und Chloroform (B., K., SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt unscharf gegen 200° (B., K., SCH.).

1.4.5-Triphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{26}H_{20}N_4$ = $C_6H_5\cdot N$——N; $C_6H_5\cdot C<^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}>C$.

B. Aus N″-Anilino-N.N′-diphenyl-guanidin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf ca. 130° (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4064; MERCK, D.R.P. 159692; *C.* **1905** I, 1120; *Frdl.* **7**, 714) oder bei kurzem Kochen mit Benzoesäure und Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (B., MEHR.). Beim Behandeln von 1.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazolidon-(3)-anil (S. 159) mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (B., MEHR.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 231° bis 232° (B., MEHR.; MERCK). Leicht löslich in Chloroform und warmem Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Äther (B., MEHR.). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 270° (B., MEHR.), 296° (MERCK). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (MERCK). — $C_{26}H_{20}N_4 + HNO_3$. Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 284° (MERCK; vgl. B., MEHR.). Sehr schwer löslich in Wasser (B., MEHR.; MERCK). — Verbindung mit Benzoylchlorid $C_{26}H_{20}N_4 + C_7H_5OCl$. Farblose Nadeln (aus Chloroform + Äther). Schmilzt unscharf gegen 262° unter Verlust von Benzoylchlorid (B., MEHR.). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Benzol (B., MEHR.).

4-Methyl-1.4.5-triphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazoliniumhydroxyd bezw. 5-Oxy-3-methylanilino-1.4.5-triphenyl-1.2.4-triazolin $C_{27}H_{24}ON_4$, Formel I bezw. II.

I. $C_6H_5\cdot N$——N; $C_6H_5\cdot C<^{N(C_6H_5)}_{N(CH_3)(C_6H_5)(OH)}>C$ II. $C_6H_5\cdot N$——N; $(HO)(C_6H_5)C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1.4.5-Triphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (BUSCH, MEHRTENS, *B.* **38**, 4065). Die Base erhält man beim Zusatz von alkoh. Kalilauge zur Lösung des Jodids in absol. Alkohol unter Eiskühlung (B., M.). — Blaßgelbe Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in Äther. — Chlorid $C_{27}H_{23}N_4\cdot Cl$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 265°. — Jodid $C_{27}H_{23}N_4\cdot I$. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 231°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol und siedendem Wasser.

1-Benzyl-4.5-diphenyl-3.5-endoanilo-1.2.4-triazolin $C_{27}H_{22}N_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N$——N; $C_6H_5\cdot C<^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}>C$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf (nicht näher beschriebenes) N″-Benzylamino-N.N′-diphenyl-guanidin (BUSCH, BRANDT, *J. pr.* [2] **74**, 545). — Gelbes Krystallpulver (aus Chloroform + Petroläther). F: 186°. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Alkohol, schwer in Äther. — $C_{27}H_{22}N_4 + HNO_3$. Nadeln. F: 239°. Löslich in Wasser.

3. ***4-Hydrazi-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_8H_8N_4$, Formel III.

3-Phenyl-4-hydrazi-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{12}N_4$, Formel IV. Vgl. 3-Phenyl-chinazolon-(4)-hydrazon, Bd. XXIV, S. 144.

III. (HN—NH an C; C—NH; N=CH) IV. (HN—NH an C; C—$N\cdot C_6H_5$; N=CH)

4. **5-[4-Isopropyl-phenyl]-tetrazol** $C_{10}H_{12}N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C$═N; $HN\cdot N:N$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C$——N; $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Cumenylamidrazon (erhältlich durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Cumenyliminoäthyläther) (COLMAN, *B.* **30**, 2010). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 189°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in Kaliumcarbonat-Lösung. — $NH_4C_{10}H_{11}N_4$. Platten. — $Ba(C_{10}H_{11}N_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln.

1 (oder 2) - Methyl - 5 - [4 - isopropyl - phenyl] - tetrazol $C_{11}H_{14}N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{=}N$ / $CH_3\cdot N\cdot N{:}N$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C{-}N$ / $N\cdot N(CH_3)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 5-[4-Isopropyl-phenyl]-tetrazol mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (COLMAN, *B.* **30**, 2011). — Platten (aus Alkohol). F: 120—122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-10}N_4$.

1. „Indazoltriazolen" $C_7H_4N_4$, Formel I oder II oder III oder IV, s. Bd. XXV, S. 563.

I. $C_6H_4<\overset{C}{N}>N$ (mit N=N) II. C_6H_4 (C, N_2, N, N) III. C_6H_4 (N—N_2, N, C) IV. $C_6H_4<\frac{C(:N:N)}{N}>N$

2. Stammkerne $C_{10}H_{10}N_4$.

1. *2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]*[1]), *N¹.N²;N⁴.N⁵-Diäthenyl-[1.2.4.5-tetraamino-benzol]* $C_{10}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Vgl. a. No. 3. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Diacetyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **20**, 336). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. — $C_{10}H_{10}N_4+H_2SO_4$ (bei 120°). Nadeln. — $C_{10}H_{10}N_4+2HCl+PtCl_4+aq$. Gelbe Nadeln, die bei 120° unter Orangerotfärbung wasserfrei werden.

$CH_3\cdot C<\frac{NH}{N}>C_6H_2<\frac{NH}{N}>C\cdot CH_3$

1'.2'.2''- Trimethyl - [diimidazolo - 4'.5':1.2;4''.5'':4(?).5(?) - benzol] $C_{11}H_{12}N_4$ = $CH_3\cdot C<\frac{NH}{N}>C_6H_2<\frac{N}{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6(?)-Nitro-5-acetamino-1.2-dimethyl-benzimidazol (Bd. XXV, S. 322) mit Zinn und Eisessig (SCHUSTER, PINNOW, *B.* **29**, 1057). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 110—120° wasserfrei. Schmilzt noch nicht bei 260°. Sehr leicht löslich in Alkoholen, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — $C_{11}H_{12}N_4+2HCl+2HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 211—212° (unkorr.). — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln.

2. *2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':3.4-benzol]*[1]), *N¹.N²;N³.N⁴-Diäthenyl-[1.2.3.4-tetraamino-benzol]* $C_{10}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen[2]). Vgl. a. No. 3. *B.* Beim Verdampfen von 4.5-Bis-acetamino-2-methyl-benzimidazol (Bd. XXV, S. 386) oder von 1-Acetyl-4.5(oder 6.7)-bis-acetamino-2-methyl-benzimidazol mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (NIETZKI, L. SCHMIDT, *B.* **22**, 1651). — Nadeln. F: 145°. — Sulfat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_4+2HCl+PtCl_4$ (bei 130°). Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_4+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln.

(Formel: HN—C_6H_2—N, $CH_3\cdot C{=}N$ … NH—$C\cdot CH_3$)

3. *Derivat des 2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzols]* (No. 1) *oder des 2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':3.4-benzols]* (No. 2) $C_{10}H_{10}N_4$.

1' - Oxy - 2'.2'' - dimethyl - [diimidazolo - 4'.5':1.2;4''.5'':4.5(oder 3.4) - benzol] $C_{10}H_{10}ON_4 = CH_3\cdot C<\frac{NH}{N}>C_6H_2<\frac{N}{N(OH)}>C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. Anm. 2. — *B.* Beim Behandeln von N.N'-Diacetyl-dinitro-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 123) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **20**, 329). — Nadeln. F: 210°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. — Wird beim Erwärmen mit verd. Chromsäure-Lösung nicht angegriffen. Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf ca. 300° oder bei Einw. von siedender konzentrierter Schwefelsäure fast unverändert. Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auf das Sulfat eine Verbindung $C_{10}H_9O_3N_5$ (?) [orangerote Nadeln; F: 276°; Chloroplatinat: goldgelbe Nadeln], die bei der Reduktion wieder in

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Die von NIETZKI, HAGENBACH, *B.* **20**, 329, 336 (vgl. a. NIETZKI, L. SCHMIDT, *B.* **22**, 1652) als 2'.2''-Dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':3.4-benzol] formulierte Verbindung vom Schmelzpunkt 210° ist aus Analogiegründen als 1'-Oxy-2'.2''-dimethyl-[diimidazolo-4'.5':1.2;4''.5'':4.5(oder 3.4)-benzol] (s. o.) eingeordnet (vgl. z. B. NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1875, 1880; **43** [1910], 3012; BANKIEWICZ, *B.* **21**, 2404; BACZYŃSKI, NIEM., *C.* **1902** II, 940).

das Ausgangsmaterial übergeht. — $C_{10}H_{10}ON_4 + 2HCl$. Ziemlich leicht löslich. — $C_{10}H_{10}ON_4 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}ON_4 + 2HCl + PtCl_4 + 1$ (?) H_2O. Goldgelbe Nadeln. Wird bei ca. 130° wasserfrei. — Pikrat $C_{10}H_{10}ON_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln.

3. 5-Methyl-5'-phenyl-[di-Δ^5-pyrazolin-spiran-(3.3')] $C_{12}H_{14}N_4$ =

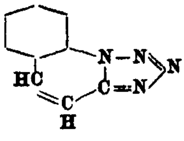
$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \diagdown C \diagup CH_2 \cdot C \cdot CH_3$
N—NH ⁄ ∖ NH—N .

5-Methyl-1.1'.5'-triphenyl-[di-Δ^5-pyrazolin-spiran-(3.3')] $C_{24}H_{22}N_4$ =

$C_6H_5 \cdot C$——$CH_2 \diagdown C \diagup CH_2$——$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5)$ ⁄ ∖ $N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf α-Acetyl-α'-benzoyl-aceton in Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **93**, 1282, 1283). — Prismen (aus Alkohol). F: 174—175°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

H. Stammkerne $C_nH_{2n-12}N_4$.

1. Stammkerne $C_9H_6N_4$.



1. ***1.2.3-Triaza-6.7-benzo-indolizin*** („Naphtetrazol") $C_9H_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2-Hydrazino-chinolin (Bd. XXII, S. 564) in verd. Essigsäure unter Kühlung (MARCKWALD, E. MEYER, *B.* **33**, 1893). — Krystalle. F: 157°. Verpufft bei Berührung mit einem heißen Draht. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther und siedendem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in heißer essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salpetersäure Tetrazol.

2. ***[Chinolino-5'.6'(oder 6'.7'):4.5-triazol]***[1], ***5.6 (oder 6.7)-Aziminochinolin*** $C_9H_6N_4$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen.

I. II. III. IV.

2-p-Tolyl-[chinolino-5'.6' (oder 6'.7'):4.5-triazol] $C_{16}H_{12}N_4$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von 2-p-Tolyl-5-amino-benztriazol (S. 324) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (WILLGERODT, DAUNER, *J. pr.* [2] **60**, 73, 74). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Schwer löslich in heißem Wasser und Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, Alkohol und Äther. — Einw. von Natriumamalgam in alkoh. Lösung: W., D. — $C_{16}H_{12}N_4 + HCl$. Blaßgelbe Nadeln. F: 224° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{16}H_{12}N_4 + H_2SO_4$. Braune Nadeln. F: 248° (Zers.). Löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{12}N_4 + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heißem Wasser. Färbt sich am Licht schwarz. — $C_{16}H_{12}N_4 + HNO_3$. Bräunliche Nadeln. F: ca. 192°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Wasser. — $C_{16}H_{12}N_4 + HCl + HgCl_2$. Farblose Nadeln (aus Wasser). — $2C_{16}H_{12}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Acetat $C_{16}H_{12}N_4 + C_2H_4O_2$. Graue Blättchen. F: ca. 180°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser.

2-p-Tolyl-[chinolino-5'.6' (oder 6'.7'):4.5-triazol]-mono-hydroxymethylat $C_{17}H_{16}ON_4 = C_9H_5N_4(CH_3)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 2-p-Tolyl-[chinolino-5'.6'(oder 6'.7'):4.5-triazol] mit Methyljodid im Rohr auf 100° (WILLGERODT, DAUNER, *J. pr.* [2] **60**, 77). Das Chlorid erhält man beim Behandeln des Jodids in wäßr. Lösung mit Silberchlorid, das Dichromat beim Zusatz von Kaliumdichromat-Lösung zur wäßr. Lösung des Jodids (W., D.). — Chlorid $C_{17}H_{15}N_4 \cdot Cl$. Farblos, krystallinisch. F: ca. 225°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Jodid $C_{17}H_{15}N_4 \cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 268°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Dichromat $(C_{17}H_{15}N_4)_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol.

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2 - p - Tolyl - [chinolino - 5'.6' (oder 6'.7') : 4.5 - triazol] - mono - hydroxyäthylat $C_{18}H_{18}ON_4 = C_9H_5N_4(C_2H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 2-p-Tolyl-[chinolino-5'.6'(oder 6'.7'):4.5-triazol] mit Äthylbromid im Rohr auf 100° (WILLGERODT, DAUNER, *J. pr.* [2] **60**, 78). Analog bildet sich das Jodid bei Anwendung von Äthyljodid (W., D.). — Bromid $C_{18}H_{17}N_4 \cdot Br$. Graue Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 203°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Jodid $C_{18}H_{17}N_4 \cdot I$. Goldglänzende Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

2. Stammkerne $C_{10}H_8N_4$.

1. *2.3-Dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-tetrazin]* [1]) $C_{10}H_8N_4$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. II.

3 - Phenyl - 2.3 - dihydro - [naphtho - 1'.2' : 5.6 - tetrazin] $C_{16}H_{12}N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-Benzolazo-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 2899). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 204—205°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 1-Benzolazo-naphthalin-diazoniumperbromid-(2). Ist gegen Reduktionsmittel beständig.

3 - β - Naphthyl - 2.3 - dihydro - [naphtho - 1'.2' : 5.6 - tetrazin] $C_{20}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1-β-Naphthalinazo-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 2901). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—204°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 1-β-Naphthalinazo-naphthalin-diazoniumperbromid-(2).

3-Phenyl-2-acetyl-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2' : 5.6-tetrazin] $C_{18}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-2.3-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-tetrazin] mit Acetylchlorid auf 100° (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 2900). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° bis 139°.

2. *5-Methyl-1.2.3-triaza-6.7-benzo-indolizin* („Methylnaphtetrazol") $C_{10}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2-Hydrazino-lepidin (Bd. XXII, S. 566) in verd. Essigsäure (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1897). — Krystalle. F: 207°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

3. 5-Methyl-5'-phenyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol] [1]) $C_{11}H_{10}N_4$ =

$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \text{——} C \text{——} C \cdot CH_3 \\ \quad N \cdot NH \cdot C \cdot NH \cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

5-Methyl-2.5'-diphenyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol] $C_{17}H_{14}N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \text{——} C \text{————} C \cdot CH_3 \\ \quad N \cdot NH \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung im Rohr auf 180° bis 200° (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 523, 527). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in Natronlauge und konz. Salzsäure; wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser wieder gefällt. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig x-Brom-{5-methyl-2.5'-diphenyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]} $C_{17}H_{13}N_4Br$ [Krystalle (aus Eisessig)]. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure bildet sich x-Nitro-{5-methyl-2.5'-diphenyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol]} $C_{17}H_{13}O_2N_5$ [gelbe Krystalle; F: oberhalb 300°]. — $AgC_{17}H_{13}N_4$. Flocken.

5 - Methyl - 2.5' - diphenyl - [pyrazolo - 3'.4' : 3.4 - pyrazol] - hydroxymethylat - (1) $C_{18}H_{18}ON_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \text{——} C \text{————} C \cdot CH_3 \\ \quad N \cdot NH \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. — Jodid $C_{18}H_{17}N_4 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-2.5'-diphenyl-[pyrazolo-3'.4':3.4-pyrazol] mit überschüssigem Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 528). Nadeln (aus Wasser). F: 221°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5.2′-Dimethyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol] $C_{18}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——C——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei 12-stdg. Stehenlassen äquimolekularer Mengen 5-Methyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol], Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Natronlauge.

5.2′-Dimethyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol]-hydroxymethylat-(1 oder 1′) $C_{19}H_{20}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C$——C——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ oder $C_6H_5\cdot C$——C——$C\cdot CH_3$ / $(HO)(CH_3)N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. — Jodid $C_{19}H_{19}N_4\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5.2′-Dimethyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol] mit Methyljodid (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 529). Nadeln (aus Wasser). F: 205°.

2′-Acetyl-5-methyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol] $C_{19}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C$——C——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol] mit Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 527). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

2′-Benzoyl-5-methyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol] $C_{24}H_{18}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C$——C——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-2.5′-diphenyl-[pyrazolo-3′.4′:3.4-pyrazol] mit Benzoylchlorid und Schütteln der Lösung mit Natronlauge (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

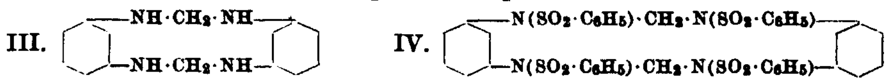
4. 2.3.2′-Trimethyl-[imidazolo-4′.5′:6.7-chinoxalin][1]) $C_{12}H_{12}N_4$, Formel I.

1′-Acetyl-2.3.2′-trimethyl-[imidazolo-4′.5′:6.7-chinoxalin] $C_{14}H_{14}ON_4$, Formel II. *B.* Aus 6.7-Diamino-2.3-dimethyl-chinoxalin und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, E. MÜLLER, *B.* **22**, 444). — Blaßgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser).

I. CH_3, CH_3, N, N, N, NH, $C\cdot CH_3$ II. CH_3, CH_3, N, N, N, $N(CO\cdot CH_3)$, $C\cdot CH_3$

5. Stammkern $C_{14}H_{16}N_4$, Formel III.

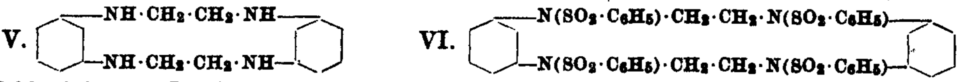
Verbindung $C_{38}H_{32}O_8N_4S_4$ („Bisdibenzolsulfonmethylen-m-phenylendiamin"), Formel IV. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (HINSBERG, KESSLER,



A. **340**, 115). — *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Dibenzolsulfonyl-m-phenylendiamin mit Methylenchlorid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 110° (H., K., *A.* **340**, 112, 113). — Amorphes Pulver, das beim Reiben elektrisch wird. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 82—86° zu einer trüben, bei 110—120° klar werdenden Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalilauge.

6. Stammkern $C_{16}H_{20}N_4$, Formel V.

Verbindung $C_{40}H_{36}O_8N_4S_4$ („Bisdibenzolsulfonäthylen-m-phenylendiamin"), Formel VI. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (HINSBERG, KESSLER,



A. **340**, 117). — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus N.N′-Dibenzolsulfonyl-m-phenylendiamin und Äthylenbromid (H., K., *A.* **340**, 112, 116). — Amorpher Niederschlag, der beim Reiben elektrisch wird. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 92—96° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 120° klar wird.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. Stammkerne $C_{18}H_{24}N_4$.

1. ***Stammkern*** $C_{18}H_{24}N_4$, Formel I.

Verbindung $C_{42}H_{40}O_8N_4S_4$ („Bisdibenzolsulfontrimethylen-m-phenylendiamin"), Formel II. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (HINSBERG,

I. C_6H_4 $\begin{matrix} \text{—NH·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·NH—} \\ \text{—NH·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·NH—} \end{matrix}$ C_6H_4 II. C_6H_4 $\begin{matrix} \text{—N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)—} \\ \text{—N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)—} \end{matrix}$ C_6H_4

KESSLER, *A.* **340**, 118). — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-m-phenylendiamin und Trimethylenbromid (H., K., *A.* **340**, 112, 117). — Amorphes Pulver. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 102—108° zu einer trüben, bei ca. 125° klar werdenden Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Aceton und Eisessig.

2. ***Stammkern*** $C_{18}H_{24}N_4$, Formel III.

Verbindung $C_{42}H_{40}O_8N_4S_4$ („Bisdibenzolsulfontrimethylen-p-phenylendiamin"), Formel IV. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (HINSBERG,

III. C_6H_4 $\begin{matrix} \text{—NH·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·NH—} \\ \text{—NH·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·NH—} \end{matrix}$ C_6H_4 IV. C_6H_4 $\begin{matrix} \text{—N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)—} \\ \text{—N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)·CH}_2\text{·CH}_2\text{·CH}_2\text{·N(SO}_2\text{·C}_6\text{H}_5\text{)—} \end{matrix}$ C_6H_4

KESSLER, *A.* **340**, 120). — *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-p-phenylendiamin und Trimethylenbromid (H., K., *A.* **340**, 112, 119). — Amorphes Pulver. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 75—80° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 125° klar wird.

J. Stammkerne $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. Stammkerne $C_{11}H_8N_4$.

1. ***5-β-Naphthyl-tetrazol*** $C_{11}H_8N_4 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_{10}H_7\cdot C{-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf β-Naphthenylamidrazon (Bd. IX, S. 660) in salzsaurer Lösung (PINNER, *B.* **30**, 1881; *A.* **298**, 38). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Löslich in Kaliumcarbonat-Lösung. — $NH_4C_{11}H_7N_4$. Blättchen. F: 210° (Zers.). — $AgC_{11}H_7N_4$. Amorph. Verpufft beim Erhitzen. — $Pb(C_{11}H_7N_4)_2$. Tafeln (aus Wasser).

1(oder 2)-Methyl-5-β-naphthyl-tetrazol $C_{12}H_{10}N_4 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot C{=\!=}N \\ CH_3\cdot N\cdot N{:}N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_{10}H_7\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 5-β-Naphthyl-tetrazol mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (PINNER, *B.* **30**, 1882; *A.* **298**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

1(oder 2)-Äthyl-5-β-naphthyl-tetrazol $C_{13}H_{12}N_4 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot C{=\!=}N \\ C_2H_5\cdot N\cdot N{:}N \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_{10}H_7\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (PINNER, *B.* **30**, 1882; *A.* **298**, 40). — Blättchen (aus Alkohol). F: 55°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***2-Phenyl-purin*** $C_{11}H_8N_4$, Formel V, bezw. desmotrope Form.

V. $\begin{matrix} & N{=}CH & \\ C_6H_5\cdot C & C{-}NH & \\ N{-}C{-}N & & \!\!>CH \end{matrix}$ VI. $\begin{matrix} & N{=}CCl & \\ C_6H_5\cdot C & C{-}NH & \\ N{-}C{-}N & & \!\!>CH \end{matrix}$

6-Chlor-2-phenyl-purin $C_{11}H_7N_4Cl$, Formel VI, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-hypoxanthin (Syst. No. 4121) mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (TRAUBE, HERRMANN, *B.* **37**, 2268, 2271). — Tafeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf ca. 140° 2-Phenyl-adenin (Syst. No. 4121).

2. Stammkerne $C_{12}H_{10}N_4$.

1. ***6-Methyl-4-phenyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Methyl-phenyl-triazopyridazin") $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Benzoylaceton in absol. Alkohol (BÜLOW, *B.* **42**, 2211, 2215, 3555). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt unscharf bei 152—153°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in siedendem Wasser. Verbindet sich mit Kupfernitrat zu einem krystallinischen Additionsprodukt, das sich bei 244° bis 246° zersetzt; mit Quecksilberchlorid bildet sich eine in Nadeln krystallisierende Additionsverbindung vom Schmelzpunkt 181°. — Wirkt giftig.

2. ***5-Methyl-7-phenyl-1.3.4-triaza-indolizin*** („Methyl-phenyl-triazopyrimidin") $C_{12}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Triazolon-(3)-imid mit Benzoylaceton in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4638, 4641; B., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 134° (B., H.). Unzersetzt flüchtig (B., H.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, Äther und Ligroin (B., H.).

3. ***1.2-Dihydrazi-acenaphthen, „Perinaphthylendihydrazimethylen"*** $C_{12}H_{10}N_4$, Formel I. Ist entsprechend der Anmerkung bei Hydrazimethylen (Bd. XXIII, S. 1) als Acenaphthenchinon-dihydrazon (Formel II) aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von „Perinaphthoylhydrazimethylen" (Bd. XXIV, S. 199) mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol im Rohr auf 100° (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **60**, 20; H., *C.* **1899** I, 114). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192° (B., H.; H.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Chloroform, schwer in Äther und heißem Wasser (B., H.). — Kondensiert sich mit 3-Nitro-benzaldehyd zu 1.2-Bis-[3-nitro-benzal-hydrazi]-acenaphthen bezw. Acenaphthenchinon-bis-[3-nitro-benzal-hydrazon] (S. 391) (B., H.; H.).

3. Stammkerne $C_{14}H_{14}N_4$.

1. ***1.4-Bis-[5-methyl-pyrazolyl-(3)]-benzol, 5.5'-p-Phenylen-bis-[3-methyl-pyrazol]*** $C_{14}H_{14}N_4$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_4\cdot C & — & CH \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N & & & & N\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Terephthalyldiaceton mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 132). — Blaßgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 332° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

2. ***5'.6'.5''.6''-Tetramethyl-[dipyrazino-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol]***[1]**)**, ***2.3.6.7-Tetramethyl-1.4.5.8-tetraaza-anthracen*** („lin. Tetramethyldichinoxalin") $C_{14}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit Natriumacetat und überschüssigem Diacetyl auf dem Wasserbad (NIETZKI, E. MÜLLER, *B.* **22**, 443, 444). — Blättchen (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimiert in Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig und heißem Anilin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Verdünnen blau.

3. ***5'.6'.5''.6''-Tetramethyl-[dipyrazino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-benzol]***[1]**)**, ***2.3.6.7-Tetramethyl-1.4.5.8-tetraaza-phenanthren*** („ang. Tetramethyldichinoxalin") $C_{14}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von schwefelsaurem 1.2.3.4-Tetraamino-benzol in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Diacetyl (NIETZKI, L. SCHMIDT, *B.* **22**, 1649). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218°.

4. ***C.C-Diphenyl-bis-hydrazimethylen*** $C_{14}H_{14}N_4$ = $\frac{HN}{HN}\rangle C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\langle\frac{NH}{NH}$. Ist auf Grund der bei Hydrazimethylen (Bd. XXIII, S. 1) angeführten Literatur als Benzil-dihydrazon aufzufassen. — *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzil mit 2 Mol Hydrazinhydrat in wenig Alkohol im Rohr auf 100° (CURTIUS, THUN,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

J. pr. [2] **44**, 169, 183). Beim Erhitzen von Phenylbenzoylketazin (Bd. VII, S. 763) mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 130° (C., BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 120, 135). Beim Erhitzen von ms-Hydrazi-desoxybenzoin bezw. Benzil-monohydrazon (Bd. XXIV, S. 200) mit 1 Mol Hydrazinhydrat in wenig Alkohol im Rohr im Wasserbad (C., TH., *J. pr.* [2] **44**, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (C., TH.; C., B.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (C., TH.). — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck gegen 200° in Phenylbenzylketazin, Stickstoff und Ammoniak (C., TH.). Gibt beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Benzol Diphenylacetylen (C., TH.; C., B.). Wird bei der Einw. von Säuren in der Kälte in Benzil und Hydrazin zerlegt (C., TH.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich eine bei 238° schmelzende, schwer lösliche Verbindung (C., TH.).

K. Stammkerne $C_nH_{2n-16}N_4$.

1. Stammkerne $C_{14}H_{12}N_4$.

1. ***5.6 - Diphenyl - 2.3 - dihydro - 1.2.3.4 - tetrazin*** $C_{14}H_{12}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$.
Diese Konstitution wurde früher dem 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol, S. 80, zugeschrieben.

2.3 - Dibenzoyl - 5.6 - diphenyl - 2.3 - dihydro - 1.2.3.4 - tetrazin $C_{28}H_{20}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Benzil-bis-benzoylhydrazon mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (STOLLÉ, MÜNCH, KIND, *J. pr.* [2] **70**, 435). Beim Schütteln des in Tetrachlorkohlenstoff suspendierten Monosilbersalzes oder der in Äther suspendierten Quecksilberchlorid-Verbindung des Benzil-bis-benzoylhydrazons mit Jod-Lösung (ST., *J. pr.* [2] **68**, 470; ST., M., K.). — Krystallisiert mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol) bezw. mit 1 CCl_4 (aus Tetrachlorkohlenstoff). Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 189° (ST., M., K.; vgl. dagegen ST., *J. pr.* [2] **78**, 545). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff (ST., M., K.). — Geht beim Erhitzen auf ca. 190° in 1-Dibenzoylamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (S. 80) über (ST., *J. pr.* [2] **78**, 545; vgl. ST., *B.* **59** [1926], 1743, 1744). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure in Alkohol 1-Benzamino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol; bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Alkohol bildet sich 1-Amino-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol (ST., *J. pr.* [2] **68**, 471; **78**, 545, 546; ST., M., K.; vgl. ST., *B.* **59** [1926], 1743, 1744).

2. ***3.6 - Diphenyl - 1.4 - dihydro - 1.2.4.5 - tetrazin*** $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot C{<}{\begin{matrix} N\cdot NH \\ NH\cdot N \end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$. Diese Konstitution wurde früher dem 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol, S. 83, zugeschrieben.

1.3.4.6 - Tetraphenyl - 1.4 - dihydro - 1.2.4.5 - tetrazin $C_{26}H_{20}N_4 = C_6H_5\cdot C{<}{\begin{matrix} N\cdot N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriummethylat auf [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 259), beim Behandeln von Dehydrobenzalphenylhydrazon (Bd. XV, S. 259) mit benzolischer Jod-Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat oder bei der Einw. äther. Jod-Lösung auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Gegenwart von Natriumäthylat (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 523, 526, 528, 529). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol oder Ligroin). F: 203—204°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation hauptsächlich Anilin und Benzonitril. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kaliumdichromat dunkelviolett.

β-Dinitroderivat $C_{26}H_{18}O_4N_6 = N_4C_{26}H_{18}(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure oder von Isoamylnitrit auf 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in heißem Eisessig (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 526, 531). — Braunrote Nadeln (aus Xylol). F: 310° (bei schnellem Erhitzen). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb und färbt sich auf Zusatz von wenig Kaliumdichromat dunkelgrünbraun, auf Zusatz von mehr Dichromat hellgrün.

α - Dinitroderivat, 1.4 - Bis - [4 - nitro - phenyl] - 3.6 - diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{26}H_{18}O_4N_6 = C_6H_5\cdot C{<}{\begin{matrix} N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \\ N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 479) beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 525, 532; PONZIO, *G.* **39** II, 538) oder Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (PON.). Beim Erwärmen von Benzaldehyd-[nitroso-(4-nitro-phenyl)-hydrazon] (Bd. XV, S. 487) mit Isoamylnitrit in absol. Alkohol (BAM., PEMSEL, *B.* **36**, 355, 356). —

Rote Nadeln (aus Chloroform oder Xylol). F: 305° (unkorr.) (BAM., PEM.), 312° (Zers.) (PON.). Löslich in Chloroform (PON.), schwer löslich in Aceton, Benzol und Xylol (BAM., G.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb und färbt sich auf Zusatz von Kaliumdichromat schmutzig grüngelb (BAM., G.).

3. ***3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}{NH\cdot NH \atop N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln von 1 Mol salzsaurem Benziminoäthyläther mit 1,5 Mol Hydrazinsulfat in der berechneten Menge ca. 33%iger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol (PINNER, *B.* **26**, 2128, 2129, 2132; **27**, 987, 1002; *A.* **297**, 236, 240, 258). Beim Kochen von Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (Bd. IX, S. 330) mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 294). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Thiobenzamid mit wäßr. Hydrazin-Lösung (JUNGHAHN, *B.* **31**, 312). Beim Behandeln von 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (S. 376) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure (P., *B.* **26**, 2133). — Blaßgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Aceton und Eisessig (P., *B.* **26**, 2132; *A.* **297**, 259). Schwer löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in verd. Essigsäure (P., *B.* **26**, 2128; *A.* **297**, 236). — Geht beim Erhitzen von ca. 160° an unter Rotfärbung in 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin über und zeigt daher dessen Schmelzpunkt 192° (P., *B.* **26**, 2132; *A.* **297**, 259). Diphenyltetrazin entsteht auch allmählich durch Einw. des Luftsauerstoffs auf Lösungen in Alkohol oder Aceton, schneller beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (z. B. Eisenchlorid, Brom, Salpetersäure) (P., *B.* **26**, 2128, 2133; **27**, 987, 1003; *A.* **297**, 236, 259, 264; J.). Auch salpetrige Säure wirkt hauptsächlich oxydierend (P., *B.* **27**, 991; *A.* **297**, 237). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig oder Behandeln mit Natrium in heißem Alkohol 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (S. 81) (P., *B.* **27**, 1003; *A.* **297**, 237, 260). Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (S. 83) und wenig 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (P., *B.* **27**, 1004, 1006; *A.* **297**, 261, 263; vgl. ST., *J. pr.* [2] **75**, 416; BÜLOW, WEBER, *B.* **42**, 1990). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bildet sich 1.2-Diacetyl-3.6-diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (P., *B.* **26**, 2133; **27**, 1005; *A.* **297**, 259; J.).

1-Methyl-3.6-diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{15}H_{14}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}{NH\cdot N(CH_3) \atop N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei längerem Erhitzen von 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (PINNER, *B.* **27**, 1003; *A.* **297**, 259). — $C_{15}H_{14}N_4+HI$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

1.3.6-Triphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{20}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}{NH\cdot N(C_6H_5) \atop N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol beim Kochen von Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 297, 298; ST., *J. pr.* [2] **75**, 427). — Goldglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126° (ST., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (ST., TH.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure; beim Kochen mit alkoh. Salzsäure bildet sich 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (ST., TH.; vgl. ST.). Bei der Einw. von salpetriger Säure erhält man 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (ST., TH.). — Hydrochlorid. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (ST., TH.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser (ST., TH.). Wird durch Kochen mit Wasser hydrolysiert (ST., TH.).

1-Acetyl-2.3.6-triphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{22}H_{18}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}{N(C_6H_5)\cdot N(CO\cdot CH_3) \atop N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.3.6-Triphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **75**, 417, 426). — Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1.2-Diacetyl-3.6-diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{18}H_{16}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}{N(CO\cdot CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3) \atop N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **26**, 2133; **27**, 1005; *A.* **297**, 259; JUNGHAHN, *B.* **31**, 312). — Blättchen (aus Essigester). F: 228—229° (P., *B.* **26**, 2133; *A.* **297**, 259; J.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol (P., *B.* **26**, 2133; *A.* **297**, 259).

1-Benzoyl-3.6-diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{21}H_{16}ON_4$ = $C_6H_5\cdot C{<}{NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \atop N\text{——}N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Benzoylchlorid und wasserfreiem Natriumcarbonat in Benzol auf dem

Wasserbad (STOLLÉ, THOMÄ, *J. pr.* [2] **73**, 296). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 208° (Zers.). Löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalilauge.

3.6-Bis-[4-chlor-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{10}N_4Cl_2$ = $C_6H_4Cl\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH\cdot NH>}{<N\text{——}N>}C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[4.α-dichlor-benzal]-hydrazin mit Hydrazinhydrat in Äther (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 10). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 215° (Rotfärbung). Löslich in Benzol, Alkohol und Äther. — Oxydiert sich leicht zu (nicht näher beschriebenem) 3.6-Bis-[4-chlor-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin.

3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{10}N_4Br_2$ = $C_6H_4Br\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH\cdot NH>}{<N\text{——}N>}C\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin mit Hydrazinhydrat in Äther (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 3). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 235° (Zers.) (ST., W.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Benzol (ST., W.). — Oxydiert sich leicht zu 3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin (S. 376) (ST., W.). Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung 4-Amino-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol (S. 84) (ST., W.; vgl. ST., *J. pr.* [2] **75**, 416).

1-Phenyl-3.6-bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{20}H_{14}N_4Br_2$ = $C_6H_4Br\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH\cdot N(C_6H_5)>}{<N\text{———}N>}C\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[α-chlor-4-brom-benzal]-hydrazin mit Phenylhydrazin in Pyridin (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 7). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (Zers.) (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 7). Löslich in Alkohol und Äther (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 7). — Gibt bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure 4-Anilino-3.5-bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4-triazol (S. 85) (ST., W., *J. pr.* [2] **74**, 550; vgl. ST., *J. pr.* [2] **75**, 416).

1.2-Dibenzoyl-3.6-bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{28}H_{18}O_2N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)>}{<N\text{————}N>}C\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Benzoylchlorid in Pyridin (STOLLÉ, WEINDEL, *J. pr.* [2] **74**, 6). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 248°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in Benzol.

3.6-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{10}O_4N_6$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<NH\cdot NH>}{<N\text{——}N>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Stehenlassen einer äther. Lösung von 1 Mol 4-Nitro-benziminoäthyläther mit 1,5 Mol Hydrazin in alkoh. Lösung (PINNER, *A.* **298**, 52). — Rote Nadeln. F: 215° (starke Rotfärbung). Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. — Oxydiert sich leicht zu 3.6-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin (S. 377).

4. ***9.4'.5'.6'-Tetrahydro-[pyrazino-2'.3': 2.3-phenazin]*** [1]**,** ***1.1'.2'.3'-Tetrahydro-[chinoxalino-6'.7': 2.3-chinoxalin]*** [1]) $C_{14}H_{12}N_4$, Formel I.

[Formel I: Ringsystem mit H–N, N, N, NH, CH_2, CH_2; Formel II: entsprechend mit C_6H_5–N, N, N, NH, CH_2, CH_2]

1-Phenyl-1.1'.2'.3'-tetrahydro-[chinoxalino-6'.7': 2.3-chinoxalin] $C_{20}H_{16}N_4$, Formel II. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XXV, S. 334.

2. Stammkern $C_{15}H_{14}N_4 = H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH}{<C_6H_4\cdot NH\cdot N:\dot{C}H}$.

Glyoxalderivat des 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethans $C_{17}H_{18}N_4$ = $H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH}{<C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:\dot{C}H}$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XV, S. 588.

3. Stammkerne $C_{16}H_{16}N_4$.

1. *Stammkern* $C_{16}H_{16}N_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5}{N\cdot NH\cdot NH\cdot N}$.

„Tetraphenyltetracarbazon" $C_{28}H_{24}N_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\text{———}CH_2\cdot C\cdot C_6H_5}{N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. Diese Zusammensetzung und Konstitution wurden zeitweilig für eine von HESS, *A.* **232**, 234

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

dargestellte Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$ angenommen, die nach einer Privatmitteilung [1931] von Busch (vgl. Busch, Dietz, *B.* 47 [1914], 3279; Bodforss, *B.* 52 [1919], 1764) wahrscheinlich als α-Benzolazo-styrol, Bd. XVI, S. 77, zu formulieren ist.

2. ***3.6-Dibenzyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{16}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot NH}{N\text{———}N}}{>}C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Phenacetiminoäthyläther mit überschüssigem Hydrazinsulfat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Pinner, *B.* 30, 1886, 1888; *A.* 298, 19, 22). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Phenylthioacetamid mit wäßr. Hydrazin-Lösung (Junghahn, *B.* 31, 312). — Nadeln. F: 158—160° (P.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in kaltem Alkohol (P.). — Oxydiert sich beim Aufbewahren an der Luft oder beim Umkrystallisieren unter Rotfärbung zu 3.6-Dibenzyl-1.2.4.5-tetrazin (S. 378) (P.; J.). Liefert bei kurzem Erwärmen mit konz. Salzsäure 4-Amino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol (S. 86) und N.N'-Diphenacetyl-hydrazin (Bd. IX, S. 447); bei längerem Kochen mit Salzsäure erhält man als Hauptprodukt Phenylessigsäure (P.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Diacetylamino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol (P.).

3. ***3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{16}H_{16}N_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot NH}{N\text{———}N}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem p-Toliminoäthyläther mit überschüssigem Hydrazinsulfat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Pinner, Caro, *B.* 27, 3275, 3285; P., *A.* 298, 13). Beim Erwärmen von 3.6-Di-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazin (S. 378) mit Zinkstaub und Eisessig (P., C.). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol (P., C.; P.). — Geht beim Erhitzen, beim Stehenlassen an der Luft oder Behandeln mit Oxydationsmitteln in 3.6-Di-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazin über (P., C.; P.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure oder Behandeln mit Natrium in heißem Alkohol 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol (S. 86) (P., C.; P.). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) bilden sich 4-Amino-3.5-di-p-tolyl-1.2.4-triazol (S. 87) und 2.5-Di-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496) (P., C.; P.; vgl. Stollé, *J. pr.* [2] 75, 416). Letztgenannte Verbindung entsteht als Hauptprodukt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (P., C.; P.).

L. Stammkerne $C_nH_{2n-18}N_4$.

1. 3.6.7-Triaza-1.2;4.5-dibenzo-indolizin, „Azimid des 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazols" $C_{13}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol beim Behandeln mit Natriumnitrit in heißer wäßrig-alkoholisch-salzsaurer Lösung oder beim Erwärmen mit Isoamylnitrit in Alkohol (Niementowski, *B.* 31, 315). Aus dem Hydrochlorid des Äthenyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazols (S. 91) bei Einw. von Natriumnitrit (N., *B.* 32, 1477). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207° bis 208°; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Mineralsäuren, unlöslich in verd. Mineralsäuren, Alkalilaugen und Ammoniak (N., *B.* 31, 316). — Bromierung: N., *B.* 31, 319. — $C_{13}H_8N_4+HCl$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (N., *B.* 31, 316). — $C_{13}H_8N_4+HCl+AuCl_3+2H_2O$. Gelber Niederschlag. F: 220° (Zers.) (N., *B.* 31, 316).

2. Stammkerne $C_{14}H_{10}N_4$.

1. ***3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{14}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 374) beim Erhitzen, beim Behandeln mit Bromwasser, Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln oder beim Aufbewahren an der Luft in feuchtem Zustand oder in Lösung (Pinner, *B.* 26, 2132), am besten beim Aufbewahren von Lösungen in Aceton oder Alkohol an der Luft (P., *A.* 297, 264). In geringer Menge neben 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol aus 5-Phenyltetrazol (S. 362) beim Erhitzen auf ca. 220° (Lossen, *A.* 298, 98). — Rote Prismen. F: 192° (P.; L.). Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (P.; L.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Benzaldehyd-benzoylhydrazon (P., *B.* 27, 1007; *A.* 297, 265).

3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_8N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Bis-[4-brom-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin bei Einw. von Luft auf die alkoh. Lösung oder bei Behandlung mit Amylnitrit in Benzol (Stollé, Weindel, *J. pr.* [2] 74, 4). — Blaurote Blättchen (aus Benzol). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Aceton, sehr schwer in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

3.6-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_8O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Bis-[4-nitro-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin durch Oxydation (PINNER, *A.* **298**, 53). — Rote Nadeln. F: 218°. Leicht löslich in Anilin, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

2. ***Diindazolyl-(3.3')*** $C_{14}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel.

x.x.x.x.x-Pentabrom-diindazolyl-(3.3')(?) $C_{14}H_5N_4Br_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus Indazoltriazolen (Bd. XXV, S. 563) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (BAMBERGER, *B.* **32**, 1788, 1790). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° bis 200,5°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in verd. Salzsäure.

3. ***Di-benzimidazyl-(2.2')***, „Anhydrooxanilid" $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_4<{N \atop NH}>C\cdot C<{N \atop NH}>C_6H_4$. *B.* Aus 2.2'-Dinitro-oxanilid beim Kochen mit Zinn in Eisessig (HÜBNER, *A.* **209**, 370). — Gelbe Nadeln. Ist bis 300° nicht geschmolzen. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser. — $C_{14}H_{10}N_4 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure), farblose Nadeln (aus starker Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{14}H_{10}N_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Nadeln. Löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4. ***9.4'-Dihydro-[pyrazino-2'.3':2.3-phenazin]***[1], ***1.1'-Dihydro-[chinoxalino-6'.7':2.3-chinoxalin]***[1] $C_{14}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel.

1-Phenyl-1.1'-dihydro-[chinoxalino-6'.7':2.3-chinoxalin][1] $C_{20}H_{14}N_4 = C_6H_4<{N(C_6H_5) \atop N}>C_6H_2<{N - CH \atop NH \cdot CH}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXV, S. 334.

5. ***1.4-Dihydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1], ***Fluoflavin*** $C_{14}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit 0,5 Mol 2.3-Dichlor-chinoxalin in Gegenwart von Natriumchlorid auf 120—130° oder, in geringerer Ausbeute, beim Erhitzen mit 2.3-Dioxy-chinoxalin oder mit 0,5 Mol Oxalsäure auf 240° (HINSBERG, POLLAK, *B.* **29**, 784; H., *A.* **319**, 267). Aus [Chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 380) durch Reduktion (H., P.; H.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, in siedender alkoholischer Natronlauge mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad [Chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 380). — $C_{14}H_{10}N_4 + 2HCl$. Gelb. Schwer löslich in konz. Salzsäure, leichter in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Wird durch Wasser zersetzt.

Chlorfluoflavin $C_{14}H_9N_4Cl = C_6H_4<{N:C\cdot NH \atop N:C\cdot NH}>C_6H_3Cl$. *B.* Beim Übergießen von feinverteiltem [Chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 380) mit starker Salzsäure (HINSBERG, POLLAK, *B.* **29**, 786; H., *A.* **319**, 270). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 360°.

6. ***4'(oder 5')-Methyl-3.6.7-triaza-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':4.5-indolizin]***[1], „Azimid des 5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazols" $C_{14}H_{10}N_4$, Formel I oder II. *B.* Aus 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **31**, 317). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 5-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol.

I. II.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. ***4''-Methyl-3.6.7-triaza-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':4.5-indolizin]*** [1]), „Azimid des 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazols" $C_{14}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **31**, 317). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in siedendem Benzol, Aceton und Alkohol, löslich in Eisessig, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Mineralsäuren, unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{14}H_7N_4Br_3$ (orangerote Krystalle; schmilzt bei 120—130° unter Zersetzung), die beim Behandeln mit Ammoniak in eine Verbindung $C_{14}H_8N_4Br_2$ (strohgelbe Blättchen; F: 257°) übergeht. Bromierung mit 2 Mol Brom: N. — $2C_{14}H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen. Ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

3. Stammkerne $C_{15}H_{12}N_4$.

1. ***Di-[benzimidazyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-di-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3.4.3'.4'-Tetraamino-diphenylmethan mit konz. Ameisensäure (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 259). — Hygroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 212°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Löslich in Säuren und Alkalilaugen. — $C_{15}H_{12}N_4 + 2HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 230°. — $C_{15}H_{12}N_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Gibt bei 115° das Krystallwasser noch nicht ab.

2. ***4'.4''(oder 5'.4'')-Dimethyl-3.6.7-triaza-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':4.5-indolizin]*** [1]), „Azimid des 5(bezw.6)-Methyl-2-[2-amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazols" $C_{15}H_{12}N_4$, Formel I oder II. *B.* Aus 5-Methyl-2-[2-amino-4-methyl-phenyl]-benzimidazol beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **31**, 318). — Hellgelbe Nadeln (aus Acetanhydrid). F: 197°. Sehr leicht löslich in siedendem Acetanhydrid, leicht in Benzol und siedendem Aceton, löslich in Alkohol und Äther. — Bromierung: N., *B.* **31**, 321.

4. Stammkerne $C_{16}H_{14}N_4$.

1. ***3.6-Dibenzyl-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf 3.6-Dibenzyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 376) (PINNER, *B.* **30**, 1889; *A.* **298**, 24; JUNGHAHN, *B.* **31**, 313). — Rote Prismen (aus verd. Alkohol), rotviolette Blättchen (aus Aceton). F: 74° (P.), 76° (J.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton und Benzol (P.).

2. ***3.6-Di-p-tolyl-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 376) beim Behandeln mit Eisenchlorid in Alkohol (PINNER, CARO, *B.* **27**, 3289; P., *A.* **298**, 17). — Blaurote Nadeln und Blättchen (aus Aceton). F: 233°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalilaugen. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge zersetzt.

3. ***α.β-Di-[benzimidazyl-(2)]-äthan, 2.2'-Äthylen-di-benzimidazol*** $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid auf 180° (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 257). — Amorph. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{14}N_4 + 2HCl$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{16}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, mikrokrystalliner Niederschlag. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelber, mikrokrystalliner Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 270°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. *5.5'-Dimethyl-dibenzimidazyl-(2.2')* $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N.N'-Bis-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure in Eisessig (HÜBNER, *A.* **209**, 373). Aus N.N'-Bis-[2-amino-4-methyl-phenyl]-oxamid beim Erhitzen bis zum Schmelzen (HINSBERG, *B.* **15**, 2691). — Nadeln. F: 193° (?) (Hü.). — $C_{16}H_{14}N_4+2HCl$. Dissoziiert beim Erhitzen sowie beim Behandeln mit Wasser (HI.). — $2C_{16}H_{14}N_4+H_2SO_4+4H_2O$. Gelbliche Nadeln (HI.). — Acetat $C_{16}H_{14}N_4+2C_2H_4O_2$. Blättchen (HI.).

5. **Bis-[2-methyl-benzimidazyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-benzimidazol]** $C_{17}H_{16}N_4$, s. untenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3.4.3'.4'-Tetraamino-diphenylmethan mit 3 Teilen Eisessig (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 258). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Spaltet beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt einen Teil des Krystallwassers ab und nimmt es beim Umlösen aus verd. Alkohol nicht wieder auf. Erweicht bei 155°, wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt bei 285°. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Äther, Aceton und Wasser; sehr leicht löslich in verd. Säuren, löslich in heißer verdünnter Natronlauge. — $C_{17}H_{16}N_4+2HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 220°. — $C_{17}H_{16}N_4+2HCl+PtCl_4+H_2O$. Gelbe Nadeln.

6. **2.6.2'.6'-Tetramethyl-dibenzimidazyl-(5.5'), N³.N⁴;N³'.N⁴'-Diäthenyl-[4.5.4'.5'-tetraamino-2.2'-dimethyl-diphenyl]** $C_{18}H_{18}N_4$, Formel I.

I. II.

4.4'-Dinitro-2.6.2'.6'-tetramethyl-dibenzimidazyl-(5.5'), N³.N⁴;N³'.N⁴'-Diäthenyl-[6.6'-dinitro-4.5.4'.5'-tetraamino-2.2'-dimethyl-diphenyl] $C_{18}H_{16}O_4N_6$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-acetamino-toluol beim Reduzieren mit einer zur völligen Reduktion unzureichenden Menge alkoh. Schwefelammonium-Lösung und Behandeln des in Soda-Lösung unlöslichen Anteils des Reduktionsprodukts mit verd. Salzsäure (BANKIEWICZ, *B.* **21**, 2407). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 242°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Methanol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4.6.4'.6' (oder 5.6.5'.6')-Tetraamino-5.5' (oder 4.4')-bis-acetamino-2.2'-dimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 347). — $C_{18}H_{16}O_4N_6+2HCl$. Nadeln. Sublimiert bei 100°. — Sulfat. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $C_{18}H_{16}O_4N_6+2HNO_3$. Gelbliche Nadeln. F: 213—214° (Zers.).

7. **Bis-[2-äthyl-benzimidazyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-bis-[2-äthyl-benzimidazol]** $C_{19}H_{20}N_4$, s. untenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetraamino-diphenylmethan beim Kochen mit Propionsäure (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 260). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 263—264°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther, Benzol und Wasser; leicht löslich in verd. Säuren, fast unlöslich in siedender wäßriger Natronlauge. — Nitrat. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 212°. — Chloroplatinat. Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißer Salzsäure.

8. **3.6-Bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin** $C_{20}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Behandlung von salzsaurem Cumenyliminoäthyläther (Bd. IX, S. 548) mit Hydrazin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Oxydation der neben anderen Produkten entstandenen orangegelben Nadeln an der Luft (COLMAN, *B.* **30**, 2010, 2011). — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 156—157°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

M. Stammkerne $C_nH_{2n-20}N_4$.

1. Stammkerne $C_{14}H_8N_4$.

1. ***[Chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]*** [1]), ***Dibenzo-pyrazinopyrazin, 9.10.11.12-Tetraaza-naphthacen*** („Chinoxalophenazin") $C_{14}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Fluoflavin (S. 377) beim Erwärmen mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (HINSBERG, POLLAK, *B.* **29**, 785; H., *A.* **319**, 269). — Rotbraune Blättchen oder Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt oberhalb 370°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit Hydrochinon in Alkohol sowie beim Behandeln mit anderen Reduktionsmitteln Fluoflavin. Beim Übergießen von feinverteiltem Dibenzo-pyrazinopyrazin mit starker Salzsäure erhält man Chlorfluoflavin (S. 377). Beim Behandeln mit Benzolsulfinsäure in Eisessig entsteht 6-Phenylsulfon-1.4-dihydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 397). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

2. ***Dianhydro-[1.5-dihydrazino-anthrachinon]*** („Dipyrazolanthron") $C_{14}H_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Bis-[β-sulfo-hydrazino]-anthrachinon (Bd. XV, S. 621) beim Erhitzen mit 3—5%iger Salzsäure unter Druck auf 140° (BAYER & Co., D. R. P. 171293; *C.* **1906** II, 387; *Frdl.* **8**, 305). — Krystalle. Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau. — Hydrochlorid. Krystalle.

2. 5'-Phenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-chinoxalin] [1]) $C_{15}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

2'.5'-Diphenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-chinoxalin] $C_{21}H_{14}N_4$, s. obenstehende Formel ($R = C_6H_5$). *B.* Aus der Verbindung $C_{21}H_{16}ON_4$ (Bd. XXIV, S. 392) bei längerem Kochen mit Eisessig (SACHS, BECHERESCU, *B.* **36**, 1136). — Gelbe Nadeln. F: 231°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

3. 6(oder 7)-Methyl-5'-phenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-chinoxalin] [1]) $C_{16}H_{12}N_4$, Formel I oder II (R = H).

6(oder 7)-Methyl-2'.5'-diphenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-chinoxalin] $C_{22}H_{16}N_4$, Formel I oder II ($R = C_6H_5$). *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-pyrazolin mit 3.4-Diamino-toluol in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (SACHS, BECHERESCU, *B.* **36**, 1136). — Nadeln (aus Eisessig). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

4. „Acetonpyrrol" $C_{28}H_{36}N_4$, s. nebenstehende Formel.

Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (DENNSTEDT, *B.* **23**, 1370). Zur Konstitution vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48** [1916], 105, 127; *C.* **1922** III, 1295, 1296; SABALITSCHKA, HAASE, *Ar.* **266** [1928], 486. — *B.* Bei der Kondensation von Pyrrol mit Aceton in Gegenwart von wenig Salzsäure (BAEYER, *B.* **19**, 2184; DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 2450; vgl. a. LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2504 Anm. 1). — Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Aceton) (D., Z., *B.* **20**, 2450, 2452). Tetragonal (FOCK, *B.* **20**, 2452; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 526). F: 291° (B.; D., Z.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Aceton; unlöslich in Kalilauge und in kalter Salzsäure (B.). — Liefert beim Erhitzen Pyrrol, 2-Isopropyl-pyrrol, eine Verbindung $C_{10}H_{13}N$ (Kp: 275—285°) sowie ein bei etwa 300—305° siedendes Öl, das bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure in die Verbindung $C_{13}H_{19}N$ (S. 381) übergeht (D., Z.; D.). Färbt sich beim Kochen mit Salzsäure rot (B.; D., Z.); verharzt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160° (D., Z.). Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid eine in Alkohol leicht lösliche,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

rote, amorphe Substanz, die Seide und Wolle orangerot färbt (D., Z.). — $C_{28}H_{36}N_4 + AgNO_3$. Nadeln (D., Z.).

Verbindung $C_{13}H_{19}N$. *B.* s. o. — Gelbliches Öl. Kp: 274° (DENNSTEDT, *B.* **23**, 1372). Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 227° bis 228°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol. — $C_{13}H_{19}N + HCl + SnCl_2$. Beginnt gegen 150° sich zu bräunen und schmilzt bei 170° zu einer tiefbraunen Flüssigkeit.

5. „**Methyläthylketon-pyrrol**" $C_{32}H_{44}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48** [1916], 1200; *C.* **1923** III, 1086; SABALITSCHKA, HAASE, *Ar.* **266** [1928], 486. — *B.* Beim Erwärmen von Methyläthylketon mit Pyrrol in Methanol bei Gegenwart von wenig Salzsäure (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 2454). — Nadeln (aus Methanol). Schmilzt anfangs bei 80°, nach dem Trocknen bei 142°. Über den von DENNSTEDT, ZIMMERMANN angegebenen Wassergehalt vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. **48** [1916], 1202; *C.* **1923** III, 1086. — $C_{32}H_{44}N_4 + AgNO_3$. Nadeln (D., Z.).

```
         HC——CH                      HC——CH
         ‖    ‖                      ‖    ‖
         C·NH·C—C(CH3)(C2H5)—C·NH·C
C2H5·C·CH3                           CH3·C·C2H5
         C·NH·C—C(CH3)(C2H5)—C·NH·C
         ‖    ‖                      ‖    ‖
         HC——CH                      HC——CH
```

6. „**Diäthylketon-pyrrol**" $C_{36}H_{52}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SABALITSCHKA, HAASE, *Ar.* **266** [1928], 486. — *B.* Beim Kochen von Pyrrol mit Diäthylketon in Methanol bei Gegenwart von wenig Salzsäure (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 2455). — Krystallisiert aus Methanol in wasserhaltigen Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 208—210° (Zers.) (D., Z.). — $C_{36}H_{52}N_4 + AgNO_3$. Nadeln (D., Z.).

```
         HC——CH               HC——CH
         ‖    ‖               ‖    ‖
         C·NH·C—C(C2H5)2—C·NH·C
(C2H5)2C                      C(C2H5)2
         C·NH·C—C(C2H5)2—C·NH·C
         ‖    ‖               ‖    ‖
         HC——CH               HC——CH
```

N. Stammkerne $C_nH_{2n-22}N_4$.

Stammkerne $C_{18}H_{14}N_4$.

1. ***5.5'-Diphenyl-dipyrazolyl-(3.3')*** $C_{18}H_{14}N_4$ =

```
       HC———C—C———CH
       ‖    ‖ ‖    ‖
C6H5·C·NH·N  N·NH·C·C6H5.
```

1.5.1'.5'-Tetraphenyl-dipyrazolyl-(3.3') $C_{30}H_{22}N_4$ =

```
HC————C—C————CH
‖     ‖ ‖     ‖
C6H5·C·N(C6H5)·N  N·N(C6H5)·C·C6H5
```

. *B.* Aus Oxalyldiacetophenon (Bd. VII, S. 895) beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 295). — Nadeln (aus Benzol). F: 232°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform.

2. ***3.3'-Diphenyl-dipyrazolyl-(4.4')*** $C_{18}H_{14}N_4$ =

```
C6H5·C———C———C———C·C6H5
     ‖    ‖    ‖    ‖
     N·NH·CH  HC·NH·N
```

1.3.1'.3'-Tetraphenyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{30}H_{22}N_4$ =

```
C6H5·C————C——C————C·C6H5
     ‖    ‖  ‖    ‖
     N·N(C6H5)·CH  HC·N(C6H5)·N
```

. *B.* Aus 5.5'-Dioxo-1.3.1'.3'-tetraphenyl-dipyrazolinyl-(4.4') (S. 510) beim Erhitzen mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 220—225° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 341). — Krystalle (aus Eisessig). F: 231,5—232°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure und in siedender konzentrierter Salzsäure, unlöslich in verd. Säuren.

3. ***5'-Methyl-5.6-diphenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-pyrazin]***[1] $C_{18}H_{14}N_4$, Formel I.

```
I.  C6H5·C—N—C—C(CH3)≷N        II.  C6H5·C—N—C—C(CH3)≷N
    C6H5·C—N—C—NH                    C6H5·C—N—C—N(C6H5)
```

5'-Methyl-5.6.2'-triphenyl-[pyrazolo-3'.4':2.3-pyrazin] $C_{24}H_{18}N_4$, Formel II. *B.* Aus 1-Phenyl-4.5-diamino-3-methyl-pyrazol beim Kochen mit Benzil in Alkohol (MOHR, *J. pr.* [2] **79**, 43). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin), Krystalle (aus Benzol). F: 190°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orange- bis blutroter Farbe.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

O. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N_4$.

1. Stammkerne $C_{17}H_{10}N_4$.

1. ***1.4.5-Triaza-[(benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':6.7)-indolizin]***[1] („Indazolylazo-β-naphtholanhydrid") $C_{17}H_{10}N_4$, Formel I. *B.* Aus Indazol-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) (Bd. XXV, S. 540) beim Erhitzen mit Lösungsmitteln (BAMBERGER, *B.* **32**, 1799; *A.* **305**, 354 Anm. 10). — Goldgelbe Nadeln. F: 249°. Sehr leicht löslich in heißem Chloroform, leicht in siedendem Xylol, löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in heißem Alkohol, schwer in heißem Ligroin und Aceton. Die Lösungen in Benzol, Toluol und Xylol fluorescieren gelbgrün. Löslich in rauchender Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

2. *Stammkern* $C_{17}H_{10}N_4$, Formel II. *B.* Aus 2-[2-Amino-phenyl]-perimidin beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unter Kühlung (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3682). — Rötlichbraune Nadeln (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 140° explosionsartig. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. — Löst sich in verd. Salzsäure mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die sich beim Kochen verändert. Die Lösung in verd. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren blauviolett.

2. Stammkerne $C_{18}H_{12}N_4$.

1. ***5.6-Diphenyl-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin]***[1], ***6.7-Diphenyl-1.3.5.8-tetraaza-naphthalin*** $C_{18}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Diamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 324) beim Erhitzen mit Benzil auf 175° (ISAY, *B.* **39**, 261). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 170,5° (vorher Grünfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in Kalilauge. Wird beim Reiben elektrisch.

2. ***1.4-Dihydro-[(benzo-1'.2':6.7)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin]***[1], ***1.4-Dihydro-[(naphtho-2'.3':2.3)-(chinoxalino-2''.3'':5.6)-pyrazin]***[1], „lin. Naphthofluoflavin" $C_{18}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-chinoxalin mit Naphthylendiamin-(2.3) auf 130—150° (HINSBERG, *A.* **319**, 274). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Benzol; die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit grünlicher, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

3. ***9.4' (bezw. 9.10)-Dihydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-phenazin]***[1], ***1'.1'' (bezw. 1'.4')-Dihydro-[dichinoxalino-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol]***[1], ***Fluorindin*** (früher auch „Homofluorindin", „Phenofluorindin" genannt) $C_{18}H_{12}N_4$, Formel III bezw. IV. Die in Formel III angegebene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Fluorindin" abgeleiteten Namen.

B. Aus o-Phenylendiamin bei der Kondensation mit 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4) (KEHRMANN, *B.* **27**, 3348) oder mit 2.3-Dioxy-phenazin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 295), beim Erhitzen mit salzsaurem 2.3-Diamino-phenazin auf 200—210° (F., H., *B.* **28**, 2791) sowie beim Erhitzen mit 3-Amino-2-oxy-phenazin und Benzoesäure (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4306). Beim Kochen eines Salzes des 1.5-Diamino-2.4-bis-[2-amino-anilino]-benzols in wäßr. Lösung unter Luftzutritt (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* **34**, 3731). Aus 2-Amino-3-[2-amino-anilino]-phenazin beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure (N., SL.). — Grünglänzende Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol (F., H., *B.* **28**, 2792). Die Lösung ist dunkelorangerot, die der Salze violettrot (F., H., *B.* **28**, 296; N., *B.* **28**, 1360). — $C_{18}H_{12}N_4 + 2HCl$ (N., SL.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5-Methyl-fluorindin $C_{19}H_{14}N_4 = C_6H_4<{NH \atop N}>C_6H_2<{N \atop N(CH_3)}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 2.3-Diamino-phenazin mit N-Methyl-o-phenylendiamin auf 150° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 295). Aus 10-Methyl-3-amino-2-methylamino-phenaziniumchlorid (Bd. XXV, S. 390) beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid und Benzoesäure auf 260° (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1253). — Dunkelrotes Pulver (K., B.). — $C_{19}H_{14}N_4 + 2HCl$ (bei 100°). Bronzeglänzende, mikroskopische Blättchen (aus alkoh. Salzsäure). Schwer löslich in siedendem Wasser mit blauer Farbe und braunroter Fluorescenz; löslich in starkem Alkohol mit blauer Farbe; auf Zusatz von Ammoniak oder Soda wird die Lösung violettrot und fluoresciert granatrot (K., B.).

5-Phenyl-fluorindin $C_{24}H_{16}N_4 = C_6H_4<{NH \atop N}>C_6H_2<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus o-Phenylendiamin-hydrochlorid beim Erhitzen mit 2-Oxy-aposafranon (Bd. XXIII, S. 499) und Benzoesäure (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1249), beim Kochen mit o-Phenylendiamin und Aposafraninchlorid (Bd. XXV, S. 334) in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 367), beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und 2-Anilino-aposafranin (Bd. XXV, S. 391) in Gegenwart von Benzoesäure auf 250° (K., B., *B.* **29**, 1250) oder in Gegenwart von Alkohol im Rohr auf 170° (F., DISCHINGER, *B.* **29**, 1608) oder beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und 2-Anilino-aposafranon (Bd. XXV, S. 431) in Alkohol im Rohr auf 170° (F., D.). — Grüngoldglänzendes rotes Krystallpulver. Läßt sich aus Benzoesäureäthylester bei raschem Arbeiten umkrystallisieren (F., H.; F., D.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln mit blauroter Farbe; löslich in Mineralsäuren mit blauer Farbe und roter Fluorescenz (F., H.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-x-nitro-fluorindin (S. 385) (K., GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1223). Beim Kochen mit Benzoesäureäthylester entsteht 12-Phenyl-5-benzoyl-fluorindin (K., B.). — $C_{24}H_{16}N_4 + HCl$ (bei 100°). Goldgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe und roter Fluorescenz (F., H.; K., B.).

5.12-Diphenyl-fluorindin (früher auch „Fluorindin" genannt) $C_{30}H_{20}N_4 = C_6H_4<{N(C_6H_5) \atop N}>C_6H_2<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Aus Azophenin (Bd. XIV, S. 140) beim Erhitzen auf 360° (WITT, *B.* **20**, 1540; O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 2789), beim Erhitzen mit Zinkstaub (F., H., *B.* **23**, 2790) oder besser beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol (F., H., *B.* **28**, 301). Aus 2-Anilino-aposafranin (Bd. XXV, S. 391) beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin (F., H., *B.* **28**, 300) oder beim Erhitzen von 2-Anilino-aposafraninchlorid mit 2-Amino-diphenylamin und Benzoesäure (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1252). Aus N-Phenyl-2-anilino-aposafranin (Bd. XXV, S. 391) beim Erhitzen für sich oder besser beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol (F., H., *B.* **28**, 300). — Grünglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol oder Benzoesäureäthylester), bronzeglänzende Nadeln (durch Sublimation). Löslich in Nitrobenzol und in Benzoesäureäthylester mit fuchsinroter Farbe (K., B., *B.* **29**, 1253), fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; die in Alkohol gelösten Spuren erteilen dem Lösungsmittel eine rotviolette Färbung und feuerrote Fluorescenz, bei Zusatz von Säuren wird die Lösung grünblau und fluoresciert braunrot (F., H., *B.* **23**, 2790; **28**, 300). — Beständig gegen konz. Salzsäure bei 250°, ziemlich beständig gegen konz. Jodwasserstoffsäure bei 200° (F., H., *B.* **23**, 2790). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau färbt (CASSELLA & Co., D.R.P. 142565; *C.* **1903** II, 85; *Frdl.* **7**, 345). — $C_{30}H_{20}N_4 + 2HCl$ (bei 100°). Kupferglänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe und violettbrauner Fluorescenz (K., B., *B.* **29**, 1252). — $C_{30}H_{20}N_4 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Bronzeglänzende Blättchen (F., H., *B.* **23**, 2790; **28**, 300).

5-Phenyl-fluorindin-hydroxyphenylat-(7), 5.7-Diphenyl-fluorindiniumhydroxyd $C_{30}H_{22}ON_4 = C_6H_4<{NH \atop N(C_6H_5)(OH)}>C_6H_2<{N \atop N(C_6H_5)}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid-hydrochlorid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 2-Anilino-aposafraninchlorid (Bd. XXV, S. 391) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin und Benzoesäure auf 260° (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1821; K., DURET, *B.* **31**, 2442). — Das Chlorid-hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Soda bei 50—60° einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau färbt (CASSELLA & Co., D. R. P. 142565; *C.* **1903** II, 85; *Frdl.* **7**, 345). — Anhydrobase, „Isodiphenylfluorindin" $C_{30}H_{20}N_4$. *B.* Aus dem Chlorid-hydrochlorid (s. u.) beim Behandeln mit Ammoniak in verd. Alkohol (K., D., *B.* **31**, 2444). Grasgrüner, mikrokrystalliner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (K., B.). — Chlorid-hydrochlorid $C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl + HCl$ (bei 110°). Metallischglänzende, grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe und purpurvioletter Fluorescenz (K., B.; K., D.). — $C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl + HCl + AuCl_3$ (bei 110°). Blauer Niederschlag (K., D.). — Dichromat $C_{30}H_{21}N_4 \cdot HCr_2O_7$ (bei 110°). Violettglänzender Niederschlag. Unlöslich in Wasser (K., D.). —

$C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl + HCl + FeCl_3$ (bei 110°). Kupferglänzende, dunkelblaue Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser mit blauer Farbe (K., D.). — $2C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Blauer, krystalliner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (K., D.).

12-Phenyl-5-benzoyl-fluorindin $C_{31}H_{20}ON_4$ = $C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N} > C_6H_2 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CO \cdot C_6H_5)} > C_6H_4$. *B.* Aus 5-Phenyl-fluorindin beim Kochen mit Benzoesäureäthylester (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1250). — Krystallpulver. Schwer löslich in siedendem Benzoesäureäthylester, unlöslich in siedendem Alkohol. Löslich in siedender alkoholischer Salzsäure mit blauer Farbe.

2 (bezw. 3) - Chlor - fluorindin $C_{18}H_{11}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit 6-Chlor-2.3-diamino-phenazin oder 6(oder 7)-Chlor-3-amino-2-oxy-phenazin und Benzoesäure auf 250° (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4030). — Grünblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung ist violett und fluoresciert rot; die Lösungen in Eisessig und in konz. Schwefelsäure sind blau. — $C_{18}H_{11}N_4Cl + HCl$. Blaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit blauer Farbe und braunroter Fluorescenz.

5 - Phenyl - 3 - chlor - fluorindin $C_{24}H_{15}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 6-Chlor-2-anilino-aposafraninchlorid (Bd. XXV, S. 393) beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Benzoesäure (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1221). — Dunkelrotes, krystallinisches Pulver. Löslich in Alkohol mit roter Farbe und ziegelroter Fluorescenz. — $C_{24}H_{15}N_4Cl + HCl$ (bei 110—120°). Metallgrüne Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol mit grünlichblauer Farbe.

5.12-Diphenyl-3-chlor-fluorindin $C_{30}H_{19}N_4Cl$ = $C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N} > C_6H_2 <\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)} > C_6H_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-anilino-aposafraninchlorid (Bd. XXV, S. 393) mit 2-Amino-diphenylamin und Benzoesäure (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1220). — Rotviolette Nadeln (aus Nitrobenzol oder Benzoesäureäthylester). Schmilzt oberhalb 360°. — Monohydrochlorid. Gelb. — Dihydrochlorid $C_{30}H_{19}N_4Cl + 2HCl$ (bei 110—120°). Kupferrot. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol mit blauer Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung wird bei Zusatz von Ammoniak fuchsinrot und fluoresciert zinnoberrot.

5(oder 12)-Phenyl-6-chlor-fluorindin $C_{24}H_{15}N_4Cl$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Phenyl-1(oder 4)-chlor-3-oxy-phenazon-(2) (Bd. XXIII, S. 500)

I. II.

beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Benzoesäure (KEHRMANN, *B.* **28**, 1544). — Metallgrünglänzendes Krystallpulver. — Hydrochlorid. Metallischgrüne Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung ist in auffallendem Licht blau, in durchfallendem Licht purpurrot und fluoresciert rotviolett.

2.9(oder 2.10)-Dichlor-fluorindin $C_{18}H_{10}N_4Cl_2$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6(oder 7)-Chlor-3-amino-2-oxy-phenazin mit salzsaurem

III. IV.

4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) und Benzoesäure auf 250° (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4031). — Braunrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit violetter Farbe und roter Fluorescenz; löslich in Eisessig und in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

5.12-Diphenyl-3.10-dichlor-fluorindin $C_{30}H_{18}N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-anilino-aposafraninchlorid (Bd. XXV, S. 393) mit 5-Chlor-2-amino-diphenylamin und Benzoesäure (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1219). — Violettgraue Nadeln. Sehr schwer

löslich. — Monohydrochlorid. Gelbe Nadeln. — Dihydrochlorid. Kupferrote Schuppen. Beide Hydrochloride sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe und roter Fluorescenz, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

5-Phenyl-x-nitro-fluorindin $C_{24}H_{15}O_2N_5 = O_2N \cdot C_{18}H_{10}N_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Phenylfluorindin beim Behandeln mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1223). — Braunrote, goldglänzende Schuppen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Nitrobenzol mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

5.12-Diphenyl-x-nitro-fluorindin $C_{30}H_{19}O_2N_5 = O_2N \cdot C_{18}H_9N_4(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 5.12-Diphenyl-fluorindin mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1223). — Grünlichgraues, mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Nitrobenzol. Die Lösung in Nitrobenzol ist dunkelblau und fluoresciert rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

4. ***1.4-Dihydro-[(benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin]***[1], ***1.4-Dihydro-[(naphtho-1'.2':2.3)-(chinoxalino-2''.3'':5.6)-pyrazin]***[1], „lin.-ang. Naphthofluoflavin" $C_{18}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-chinoxalin mit Naphthylendiamin-(1.2) in Gegenwart von wenig Natriumchlorid auf 140—160° (HINSBERG, *A.* **319**, 271). Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-5.6-benzo-chinoxalin mit o-Phenylendiamin auf 160° (H., SCHWANTES, *B.* **36**, 4047). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig mit rotbrauner Farbe, löslich in heißem Alkohol und Chloroform mit grüner Fluorescenz (H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (H.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und Eisessig „Chinoxalonaphthazin" (S. 387) (H.).

NH N
NH N

Monochlorderivat $C_{18}H_{11}N_4Cl$. *B.* Aus [(Benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin] (S. 387) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (HINSBERG, *A.* **319**, 273). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol.

5. ***5''-Methyl-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(pyrazolo-3''.4'':5.6)-pyrazin]***[1]. ***5'-Methyl-5.6-diphenylen-[pyrazolo-3'.4':2.3-pyrazin]***[1]) $C_{18}H_{12}N_4$, Formel I (R = H).

2''-Phenyl-5''-methyl-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(pyrazolo-3''.4'':5.6)-pyrazin] („Phenyl-methyl-phenanthrazinpyrazol") $C_{24}H_{16}N_4$, Formel I ($R = C_6H_5$). *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4.5-diamino-3-methyl-pyrazol mit Phenanthrenchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, KLOPSTOCK, *A.* **354**, 112). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe.

I. N — $C(CH_3)$ N; N — N(R)

II. N(R) C·CH_3; N; N N

6. ***2''-Methyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(imidazolo-4''.5'':3.4)-phenazin]***[1]) $C_{18}H_{12}N_4$, Formel II (R = H).

2''.3''-Dimethyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(imidazolo-4''.5'':3.4)-phenazin] („Dimethylimidazolonaphthophenazin") $C_{19}H_{14}N_4$, Formel II ($R = CH_3$). *B.* Bei Einw. von o-Phenylendiamin-hydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 4-Methylamino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2409). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 264°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; die äther. Lösung fluoresciert schwach grün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Hellgelb übergeht.

3''-Phenyl-2''-methyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(imidazolo-4''.5'':3.4)-phenazin]-hydroxyphenylat-(10)[1]), **10.3''-Diphenyl-2''-methyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(imidazolo-4''.5'':3.4)-phenaziniumhydroxyd]** $C_{30}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl$. *B.* Aus 3-Anilino-4-acetamino-1.2-benzophenazin-chlorphenylat-(10) (Bd. XXV, S. 405) bei Einw. von Lösungsmitteln (KEHRMANN, BARCHE, *B.* **33**, 3073). Dunkelbraun-

$N(C_6H_5)$ C·CH_3; N; N; N C_6H_5 OH

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

rote Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe; die Lösungen schmecken bitter. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzigviolettrot. — $2C_{30}H_{21}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelroter, krystalliner Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

3. Stammkerne $C_{19}H_{14}N_4$.

1. ***6'-Methyl-5.6-diphenyl-[pyrimidino-4'.5': 2.3-pyrazin]***[1], ***4-Methyl-6.7-diphenyl-1.3.5.8-tetraaza-naphthalin*** $C_{19}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 353) beim Erhitzen mit Benzil auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1249). — Hellgelbe Krystallkörner (aus Alkohol). Sintert von ca. 180° an; ist bei 184° zu einer braungelben Flüssigkeit geschmolzen, die bald schwarz wird. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Äther.

2. ***6-Methyl-fluorindin*** $C_{19}H_{14}N_4$, Formel I bezw. II.

5 (oder 12)-Phenyl-6-methyl-fluorindin $C_{25}H_{18}N_4$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 9(oder 10)-Phenyl-3(oder 2)-oxy-1-methyl-phenazon-(2 oder 3) (Bd. XXIII, S. 503) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Benzoesäure (KEHRMANN, *B.* **28**, 1545). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol) (K.). — $C_{25}H_{18}N_4 + HCl$ (bei 100°). Messingglänzende Nadeln (aus Alkohol). Die alkoh. Lösung ist dunkelblau (K.). — $2C_{25}H_{18}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Blaues Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (K., BÜRGIN, *B.* **29**, 1247).

12 (oder 5)-Phenyl-5 (oder 12)-benzoyl-6-methyl-fluorindin $C_{32}H_{22}ON_4$, Formel V oder VI. *B.* Aus 5(oder 12)-Phenyl-6-methyl-fluorindin beim Kochen mit Benzoesäureäthylester (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1247). — Goldglänzende, dunkelrote Prismen. Unlöslich in siedendem Alkohol. — Hydrochlorid. Violettrote Nadeln. Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. ***4'.6'-Dimethyl-1.4.5-triaza-[(benzo-1'.2': 2.3)-(naphtho-1''.2'': 6.7)-indolizin]***[1] („Dimethylindazolyl-azo-β-naphtholanhydrid") $C_{19}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [5.7-Dimethyl-indazol]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) beim Erhitzen mit Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Eisessig usw. (BAMBERGER, *B.* **32**, 1801; *A.* **305**, 332). — Orangegelbe Nadeln. F: 267°. Leicht löslich in heißem Chloroform, löslich in heißem Eisessig und Xylol, ziemlich schwer löslich in heißem Ligroin und Aceton, schwer in heißem Alkohol. Löslich in konz. Salzsäure mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Hydrochlorid. Schwer löslich.

4. ***1-Hydrazi-2-benzalhydrazi-acenaphthen*** $C_{19}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel.

1-Hydrazi-2-[3-nitro-benzalhydrazi]-acenaphthen $C_{19}H_{13}O_2N_5$ = $\overset{HN}{\underset{HN}{|}}\!>C\!\!-\!\!\underset{C_{10}H_6}{}\!\!-\!\!C\!<\!\overset{N}{\underset{N}{|}}\!>CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Ist auf Grund

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STAUDINGER (*B.* **49**, 1970 Anm. 2) und einer Privatmitteilung von STAUDINGER (s. a. die Anmerkung bei Hydrazimethylen, Bd. XXIII, S. 1) als Acenaphthenchinon-hydrazon-[3-nitro-benzalhydrazon] $H_2N\cdot N:C<_{C_{10}H_6}>C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ aufzufassen. — *B.* Aus N.N'-[3-Nitro-benzal]-hydraziacenaphthenon bezw. Acenaphthenchinon-mono-[3-nitro-benzalhydrazon] (Bd. XXIV, S. 233) beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Alkohol im Rohr auf 110° (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **60**, 19; H., *C.* **1899** I, 114). — Gelbe Tafeln. F: 215—216° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Aceton.

4. **2.10-Dimethyl-fluorindin**, Tolufluorindin $C_{20}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Kondensation von 3.4-Diamino-toluol mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol, Reduktion der so erhaltenen Nitroverbindung zur entsprechenden Aminoverbindung und Oxydation des Reduktionsprodukts (NIETZKI, SLABOSZEWICZ, *B.* **34**, 3732). Durch Kondensation von p-Toluidin mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol, Nitrierung des Kondensationsprodukts, Reduktion und folgende Oxydation (N., SL.). — Ist dem Fluorindin ähnlich. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; die Lösungen sind eosinrot. Die Lösungen der Salze sind blau und fluorescieren violett.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-26}N_4$.

1. Stammkerne $C_{18}H_{10}N_4$.

1. *[(Benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin]*[1] („Chinoxalonaphthazin") $C_{18}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dihydro-[(benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin] mit Kaliumdichromat in Eisessig auf dem Wasserbad (HINSBERG, *A.* **319**, 272). — Gelbrote Blättchen (aus Chloroform). F: ca. 290° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung sowie mit Zinnchlorür oder Schwefeldioxyd in Eisessig 1.4-Dihydro-[(benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin]. Wird von alkoh. Hydrochinon-Lösung nicht reduziert. Beim Verreiben mit konz. Salzsäure erhält man ein Monochlor-Derivat des 1.4-Dihydro-[(benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalins] (S. 385). Gibt mit Benzolsulfinsäure ein gelbes, nicht näher untersuchtes x-Phenylsulfon-1.4-dihydro-[(benzo-1'.2':5.6)-(chinoxalino-2''.3'':2.3)-chinoxalin]. Gibt beim Kochen mit Anilin und Eisessig eine grüne Verbindung.

2. *[Dipyridino-3'.2':1.2; 3''.2'':5.6-phenazin]*[1]), *[Dichinolino-5'.6':2.3; 5''.6'':5.6-pyrazin]*[1]), ***Chinolinazin*** $C_{18}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Amino-chinolin oder 5-Brom-6-amino-chinolin in Chloroform mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung (MEIGEN, NOTTEBOHM, *B.* **39**, 746, 747). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 420°. Fast unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür + Salzsäure oder mit Eisen + Essigsäure ein Produkt, das leicht wieder zu Chinolinazin oxydiert werden kann. — $C_{18}H_{10}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Bronzegelber, krystallinischer Niederschlag.

2. 1.2-Di-[benzimidazyl-(2)]-benzol, 2.2'-o-Phenylen-di-benzimidazol

$C_{20}H_{14}N_4 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot C<^{N}_{NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Phthalsäureanhydrid auf 180° (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 255). — Schmilzt noch nicht bei 310°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $C_{20}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — Pikrat $C_{20}H_{14}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 250°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. **Phenyl-di-[indazyl-(3)]-methan, 3.3'-Benzal-di-indazol** $C_{21}H_{16}N_4$ = $C_6H_4<\overset{C}{NH}>N \; CH(C_6H_5) \; N<\overset{C}{NH}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Indazol mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 100° (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 798). — Prismen (aus Alkohol). F: 140—141° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

4. **1.4-Bis-[5-phenyl-Δ^5-pyrazolinyl-(3)]-benzol, 5.5'-p-Phenylen-bis-[3-phenyl-Δ^2-pyrazolin]** $C_{24}H_{22}N_4$ = H_2C——$CH \cdot C_6H_4 \cdot HC$——CH_2 / $C_6H_5 \cdot C:N \cdot NH$ $HN \cdot N:C \cdot C_6H_5$.

1.4-Bis-[2.5-diphenyl-Δ^5-pyrazolinyl-(3)]-benzol, 5.5'-p-Phenylen-bis-[1.3-diphenyl-Δ^2-pyrazolin] $C_{36}H_{30}N_4$ = H_2C——CH—C_6H_4—HC——CH_2 / $C_6H_5 \cdot C:N \cdot N \cdot C_6H_5$ $C_6H_5 \cdot N \cdot N:C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-benzol mit Phenylhydrazin in Eisessig (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 971). — Nadeln (aus Pyridin). F: 300° (Zers.). Löst sich in Pyridin mit blauer Fluorescenz. Gibt die KNORRsche Pyrazolin-Reaktion.

Q. Stammkerne $C_nH_{2n-28}N_4$.

3.6-Di-β-naphthyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{22}H_{16}N_4$ = $C_{10}H_7 \cdot C<\overset{NH \cdot NH}{N——N}>C \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem β-Naphthoesäure-iminoäthyläther mit 1,5 Mol Hydrazinsulfat in 4 Mol 33%iger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol (PINNER, *B.* **30**, 1884; *A.* **298**, 44). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Thio-β-naphthamid mit 50%iger Hydrazinhydrat-Lösung (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3933). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 246° (P.; J., B.). Kaum löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aceton und Eisessig (P.). Unlöslich in Salzsäure (P.). — Oxydiert sich leicht an der Luft (P.) oder bei der Einw. von Salpetersäure (J., B.) unter Bildung von 3.6-Di-β-naphthyl-1.2.4.5-tetrazin.

1.2-Diacetyl-3.6-di-β-naphthyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{26}H_{20}O_2N_4$ = $C_{10}H_7 \cdot C<\overset{N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)}{N——N}>C \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Di-β-naphthyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* **30**, 1885; *A.* **298**, 44). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 210°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

R. Stammkerne $C_nH_{2n-30}N_4$.

Stammkerne $C_{22}H_{14}N_4$.

1. ***3.6-Di-β-naphthyl-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{22}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 3.6-Di-β-naphthyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin in Aceton an der Luft (PINNER, *B.* **30**, 1885; *A.* **298**, 45). — Rote Nadeln. F: 246°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwerer in Benzol. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β-Naphthaldehyd-β-naphthoylhydrazon.

2. ***3'.6'-Diphenyl-[pyridazino-4'.5':3.4-cinnolin]*** [1]***, 1.4-Diphenyl-2.3.9.10-tetraaza-phenanthren*** $C_{22}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dibenzoyl-cinnolin (Bd. XXIV, S. 441) mit Hydrazinsulfat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **17** II, 661; *G.* **39** II, 141). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 240°. Unzersetzt sublimierbar. — Liefert mit konz. Schwefelsäure ein rotes, leicht hydrolysierbares Salz.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. ***5'.6'-Diphenyl-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1]), ***2.3-Diphenyl-1.4.9.10-tetraaza-anthracen*** („Diphenylpyrazinophenazin") $C_{22}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Diamino-chinoxalin mit Benzil in Eisessig-Lösung auf dem Wasserbad (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4040). — Gelbrote Krystalle (aus Methanol). F: 235°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

4. ***1.2-Benzo-fluorindin*** („Phenonaphthofluorindin") $C_{22}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.5-Diamino-2-[2-amino-anilino]-4-[1(?)-amino-naphthyl-(2?)-amino]-benzol (Bd. XIII, S. 337) bei der Oxydation an der Luft in der Hitze (NIETZKI, VOLLENBRUCK, *B.* **37**, 3891). — Die alkoh. Lösung der Base ist braungelb und fluoresciert rot (N., V.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett und wird beim Verdünnen grünblau. — $C_{22}H_{14}N_4+2HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol mit blauer Farbe.

5-Phenyl-1.2-benzo-fluorindin $C_{28}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von o-Phenylendiamin und seinem Hydrochlorid mit salzsaurem Isorosindon (Bd. XXIII, S. 458) oder 2-Amino-isorosindon (Bd. XXV, S. 441) in Alkohol unter Druck auf 140—150° (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **40**, 3409, 3410). Aus dem Chlorid des gewöhnlichen Isorosindulins (Bd. XXV, S. 361) beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Druck auf 120—130° (F., R.). — Bronzeglänzende, violette Blättchen (aus Pyridin). Ziemlich leicht löslich in Eisessig mit blauer Farbe, löslich in heißem Pyridin, Chinolin, Nitrobenzol und siedendem Naphthalin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird beim Verdünnen mit Wasser blau. — Hydrochlorid. Grünliche Nadeln.

5.12-Diphenyl-1.2-benzo-fluorindin $C_{34}H_{22}N_4$ = $C_6H_4{<}^{N(C_6H_5)}_{N}{>}C_6H_2{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_{10}H_6$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-isorosindon (Bd. XXV, S. 441) mit 2-Amino-diphenylamin und salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in Alkohol unter Druck auf 150° (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **40**, 3410). Bei längerem Erhitzen von gewöhnlichem Isorosindulin (Bd. XXV, S. 361) oder Isorosindon (Bd. XXIII, S. 458) mit überschüssigem salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in konzentrierter alkoholischer Lösung auf 150—160° (F., R.). — Dunkelgrüne Prismen (aus Dimethylanilin). Löst sich in Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin mit grünlichbrauner Farbe; fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Xylol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Hydrochlorid. Stahlblaue Prismen. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5. ***1.4-Dihydro-5.6; 5'.6'(oder 5.6; 7'.8')-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1]) („Dinaphthofluoflavin") $C_{22}H_{14}N_4$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen

I. II.

von 2.3-Dichlor-5.6-benzo-chinoxalin mit Naphthylendiamin-(1.2) und etwas Kochsalz im Kohlendioxyd-Strom auf 160° (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4045). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 300°, ohne zu schmelzen, dunkel. Löslich in Eisessig, sehr schwer und mit schwacher Fluorescenz löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Essigsäure Naphthochinoxalonaphthazin (S. 390).

6. ***1.4-Dihydro-5.6; 7.8-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1]), ***1.4-Dihydro-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(chinoxalino-2''.3'':5.6)-pyrazin]***[1]) („Dihydrochinoxalophenanthrazin") $C_{22}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Chinoxalophenanthrazin (S. 390) mit wäßrig-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4043). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit gelbgrüner Fluorescenz. Löst sich in konz.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung Chinoxalophenanthrazin (s. u.). Verhalten gegen wäßrig-alkoholische Kalilauge: H., SCH.

7. *Diperimidyl-(2.2')* $C_{22}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Perimidin-carbonsäure-(2)-äthylester mit Naphthylendiamin-(1.8) im Rohr auf 140—150° (SACHS, *A.* 365, 105). — Dunkelrote Krystalle, die bei ca. 300° noch nicht schmelzen. Schwer löslich in siedendem Pyridin, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Wird von verd. Säuren nicht angegriffen. Zersetzt sich langsam in alkal. Lösung.

S. Stammkerne $C_nH_{2n-32}N_4$.

Stammkerne $C_{22}H_{12}N_4$.

1. *5.6;5'.6'(oder 5.6;7'.8')-Dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]*[1]) („Naphthochinoxalonaphthazin") $C_{22}H_{12}N_4$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Dihydro-5.6;5'.6' (oder 5.6;7'.8')-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] mit Kaliumdichromat in Essigsäure auf dem Wasserbad (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* 36, 4046). — Rote Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei ca. 300°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol. — Wird durch alkoh. Schwefelammonium-Lösung, Zinnchlorür-Lösung oder Zinkstaub und Eisessig zur Ausgangsverbindung reduziert. Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Benzolsulfinsäure in Eisessig auf dem Wasserbad x-Phenylsulfon-1.4-dihydro-5.6;5'.6'(oder 5.6;7'.8')-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 397).

2. *5.6;7.8-Dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]*[1]), *[Phenanthreno-9'.10':2.3]-[chinoxalino-2''.3'':5.6]-pyrazin*[1]) („Chinoxalophenanthrazin") $C_{22}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diamino-chinoxalin mit Phenanthrenchinon in Eisessig (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* 36, 4042). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett. — Liefert beim Erwärmen mit Benzolsulfinsäure in Eisessig auf dem Wasserbad x-Phenylsulfon-1.4-dihydro-5.6;7.8-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (S. 397). — $C_{22}H_{12}N_4+HCl$. Dunkles, unlösliches Pulver. Leicht hydrolysierbar.

3. *[Dichinoxalino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-naphthalin]*[1]) („Naphthodiphenazin") $C_{22}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin oder, in geringer Ausbeute, aus 2.3-Oxido-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Alkohol (ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 80). Bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf 1.2.3.4-Tetraoxo-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin oder dessen 2.3-Dioxim in Eisessig (Z., OSSENBECK, *A.* 307, 22, 23). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 275°; ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Aceton (Z., W.).

T. Stammkerne $C_nH_{2n-34}N_4$.

1.2-Bis-benzalhydrazi-acenaphthen $C_{26}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel.

1.2-Bis-[3-nitro-benzalhydrazi]-acenaphthen $C_{26}H_{16}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\langle N_2 \rangle C \text{—} C_{10}H_6 \text{—} C\langle N_2 \rangle CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen

1) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Arbeit von STAUDINGER (*B.* **49**, 1970 Anm. 2) und einer Privatmitteilung von STAUDINGER (s. a. Anm. 1 bei Hydrazimethylen, Bd. XXIII, S. 1) als Acenaphthenchinon-bis-[3-nitro-benzalhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C\overset{}{\underset{C_{10}H_6}{<\!\!>}}C:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ aufzufassen. — *B.* Beim Erhitzen von Acenaphthenchinon-dihydrazon (S. 372) mit 2 Mol 3-Nitro-benzaldehyd auf dem Wasserbad (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **60**, 21; H., *C.* **1899** I, 115). — Tafeln und Prismen (aus Chloroform). F: 246°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in siedendem Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

U. Stammkerne $C_nH_{2n-36}N_4$.

Stammkerne $C_{26}H_{16}N_4$.

1. *2'.3'-Diphenyl-[chinoxalino-6'.7':2.3-chinoxalin]*[1]), *2.3-Diphenyl-1.4.9.10-tetraaza-naphthacen* $C_{26}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diamino-phenazin mit Benzil in Alkohol und Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 842). — Braunrote Blättchen (aus Toluol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer, bei Zusatz von Wasser verschwindender Farbe.

2. *1.2; 10.11(?)-Dibenzo-fluorindin* („Naphthofluorindin") $C_{26}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Oxydation von salzsaurem 1.5-Diamino-2.4-bis-[1(?)-amino-naphthyl-(2?)-amino]-benzol (Bd. XIII, S. 338) mit Luft oder Eisenchlorid in der Wärme oder beim Kochen von 7-Amino-6-[1(?)-amino-naphthyl-(2?)-amino]-1.2-benzo-phenazin (Bd. XXV, S. 413) mit verd. Salzsäure (NIETZKI, VOLLENBRUCK, *B.* **37**, 3889). — Die Lösungen der freien Base sind rot, die Lösungen der Salze blau; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

3. *1.2; 3.4-Dibenzo-fluorindin* $C_{26}H_{16}N_4$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

5-Phenyl-1.2; 3.4-dibenzo-fluorindin („Phenyl-phenanthrophenofluorindin") $C_{32}H_{20}N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 7-Amino-6-anilino-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-chlorphenylat-(10) (Bd. XXV, S. 419) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Benzoesäure (KEHRMANN, *B.* **33**, 405). — Goldglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — $C_{32}H_{20}N_4$ + HCl (bei 120°). Grüne Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Schwer löslich in siedendem Alkohol mit grünstichig dunkelblauer Farbe; unlöslich in Wasser.

V. Stammkerne $C_nH_{2n-38}N_4$.

1. Stammkerne $C_{26}H_{14}N_4$.

1. *[(Dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':5.6)-(chinoxalino-2'''.3''':3.4)-phenazin]*[1]) („α.β.β.α-Naphthophenazin-asymm.-naphthazin") $C_{26}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2;5.6-dibenzo-phenazin (Bd. XXIV, S. 440) mit o-Phenylendiamin in Alkohol im Rohr auf 130° (O. FISCHER, SCHINDLER, *B.* **41**, 394). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig, Chloroform oder Pyridin). F: ca. 284°. Gibt mit Mineralsäuren rote, durch Wasser zerlegbare Salze. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *[(Dibenzo-1'.2':3.4;1''.2'':5.6)-(chinoxalino-2'''.3''':1.2)-phenazin]* [1]) („α.β.β.α-Naphthophenazin-symm.-naphthazin") $C_{26}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenazin (Bd. XXIV, S. 440) mit o-Phenylendiamin in Alkohol im Rohr auf 130° (O. FISCHER, SCHINDLER, *B.* 41, 391). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Pyridin). Sehr schwer löslich. Gibt in Eisessig mit Mineralsäuren rote, durch Wasser zerlegbare Salze. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

3. *[Dichinolino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-phenazin]* [1]), *[(Dibenzo-1'.2':2.3;1''.2'':6.7)-(chinoxalino-2'''.3''':9.10)-1.5-phenanthrolin]* [1]) („Chinacridazin") $C_{26}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxo-9.10-dihydro-2.3;6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolin (Bd. XXIV, S. 440) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (NIEMENTOWSKI, *B.* 39, 390; *C.* 1906 II, 1437). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 420° (Zers.). Löslich in siedendem Nitrobenzol, sehr schwer löslich in Chloroform und Eisessig, nur spurenweise löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser, stark verdünnten Säuren und in Alkalilaugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

2. 4.5.4'.5'-Tetraphenyl-diimidazyl-(2.2') (Tetraphenylglykosin) $C_{30}H_{22}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot C \!<\!\! \begin{matrix} N—C\cdot C_6H_5 \\ NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer warmen alkoholischen Lösung von Benzil und Glyoxal mit gasförmigem Ammoniak (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 553). — Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). Verliert über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° den Krystallalkohol. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich leicht in Eisessig und heißem Alkohol mit blauer Fluorescenz. Unlöslich in verd. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

W. Stammkerne $C_nH_{2n-44}N_4$.

Verbindung $C_{32}H_{20}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot C—C\cdot N:C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot C—C\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?) s. Bd. XXIII, S. 260.

X. Stammkerne $C_nH_{2n-46}N_4$.

1. 5'.6'.5''.6''-Tetraphenyl-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol] [1]), **2.3.6.7-Tetraphenyl-1.4.5.8-tetraaza-anthracen** („lin. Tetraphenyldichinoxalin") $C_{34}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit 2 Mol Benzil und Natriumacetat in verd. Alkohol (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 446). — Nadeln (aus Eisessig). F: 289°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen der Lösung über Rot in Orangerot übergeht.

2. 5-Methyl-5'.6'.5''.6''-tetraphenyl-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-benzol] [1]), **9-Methyl-2.3.6.7-tetraphenyl-1.4.5.8-tetraaza-phenanthren** $C_{35}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von schwefelsaurem 2.3.4.5-Tetraamino-toluol mit überschüssigem Benzil und Natriumacetat in Alkohol (NIETZKI, RÖSEL, *B.* 23, 3218). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222—225°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen der Lösung in Gelb übergeht.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Y. Stammkerne $C_nH_{2n-54}N_4$.

1. Stammkerne $C_{40}H_{26}N_4$.

1. ***2.2'-Bis-[3-phenyl-chinoxalyl-(2)]-diphenyl, 3.3'-[Diphenylen-(2.2')]-bis-2-[phenyl-chinoxalin]*** $C_{40}H_{26}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o.o-Dibenzil (Bd. VII, S. 903) und 2 Mol o-Phenylendiamin in heißem Eisessig (ZINCKE, TROPP, *A.* **363**, 312). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

2. ***2.3.2'.3'-Tetraphenyl-dichinoxalyl-(6.6')*** $C_{40}H_{26}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus essigsaurem 3.4.3'.4'-Tetraamino-diphenyl und 2 Mol Benzil in Eisessig-Lösung (BRUNNER, WITT, *B.* **20**, 1026). — Gelbliche Krystalle (aus Phenol + Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 270°. Sehr leicht löslich in Phenol, unlöslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen über Orange in Gelb übergeht.

2. Bis-[2.3-diphenyl-chinoxalyl-(6)]-methan, 6.6'-Methylen-bis-[2.3-diphenyl-chinoxalin] $C_{41}H_{28}N_4$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.3'.4'-Tetraamino-diphenylmethan mit 2 Mol Benzil in Alkohol auf dem Wasserbad (J. MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 261). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol oder Phenol + Alkohol). F: 245—247°. Leicht löslich in heißem Chloroform und Phenol, schwer in heißem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Aceton. — Gibt mit konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_4$.

5-Oxy-tetrazol CH_2ON_4 = HO·C═N / HN·N:N bezw. HO·C——N / N·NH·N ist desmotrop mit Tetrazolon, S. 403.

Betainartiges Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyds $C_{13}H_{10}ON_4$ = $\overline{O}$·C——N / N·N(C_6H_5)·$\overset{+}{N}$·C_6H_5 s. S. 408.

1-Benzyl-5-benzyloxy-tetrazol $C_{15}H_{14}ON_4$ = C_6H_5·CH_2·O·C═N / C_6H_5·CH_2·N·N:N. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 405.

5-Mercapto-tetrazol CH_2N_4S = HS·C═N / HN·N:N bezw. HS·C——N / N·NH·N ist desmotrop mit Tetrazolthion, S. 409.

5-Methylmercapto-tetrazol $C_2H_4N_4S$ = CH_3·S·C═N / HN·N:N bezw. CH_3·S·C——N / N·NH·N. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem S-Methyl-thiosemicarbazid (Bd. III, S. 197) mit Natriumnitrit und Salzsäure (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3115). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 144° und schmilzt bei 151° unter Zersetzung. Löslich in Alkalilaugen. — $Cu(C_2H_3N_4S)_2$. Grüner Niederschlag. Entfärbt sich oberhalb 230°. Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme. — $AgC_2H_3N_4S$. Schmilzt noch nicht bei 260°. Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme.

5-Methylsulfon-tetrazol $C_2H_4O_2N_4S$ = $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C{=}N$ / $HN \cdot N{:}N$ bezw. $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C{-}N$ / $N \cdot NH \cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Methylmercapto-tetrazol mit Kaliumpermanganat-Lösung oder konz. Salpetersäure (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3116). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° nach vorangehendem Sintern. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol. — $KC_2H_3O_2N_4S$. Krystalle (aus Wasser + Alkohol-Äther). Zersetzt sich bei 250°. Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme sehr heftig. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — $AgC_2H_3O_2N_4S$. Amorph.

1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol $C_7H_6N_4S$ = $HS \cdot C{=}N$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$ ist desmotrop mit 1-Phenyltetrazolthion-(5), S. 409.

1-Phenyl-5-methylmercapto-tetrazol $C_8H_8N_4S$ = $CH_3 \cdot S \cdot C{=}N$ / $C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazols (S. 409) mit Methyljodid und etwas Äther im Rohr auf 100° (FREUND, HEMPEL, *B.* **28**, 79). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° entstehen Anilin und Methylmercaptan.

Bis-[1-phenyl-tetrazolyl-(5)]-disulfid $C_{14}H_{10}N_8S_2$ = $N{=}C \cdot S{-}S \cdot C{=}N$ / $N{:}N \cdot N \cdot C_6H_5 \quad C_6H_5 \cdot N \cdot N{:}N$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol (S. 409) beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder beim Erhitzen mit Eisenchlorid oder Wasserstoffperoxyd (FREUND, HEMPEL, *B.* **28**, 81). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 145—148°. Unlöslich in Wasser, kalter Alkalilauge, Ammoniak und Natriumcarbonat-Lösung. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol.

Betainartiges Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-mercapto-tetrazoliumhydroxyds $C_{13}H_{10}N_4S$ = $\bar{S} \cdot C{-}N$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{+}{N} \cdot C_6H_5$ s. S. 409.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_4$.

2-Oxy-1.6-dihydro-purin (Desoxyxanthin) $C_5H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, S. 411.

HN—CH₂ / HO·C C—NH / N—C—N ⟩CH

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$.

1. Oxy-Verbindungen $C_5H_4ON_4$.

1. *2-Oxy-purin* $C_5H_4ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-2.3-dihydro-purin, S. 414.

2. *6-Oxy-purin (Hypoxanthin)* $C_5H_4ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-1.6-dihydro-purin, S. 416.

7-Methyl-2-chlor-6-äthoxy-purin $C_8H_9ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-purin und Natriumäthylat-Lösung (E. FISCHER, *B.* **30**, 2405). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: ca. 240° (Zers.). Löslich in ca. 800 Tln. siedendem Wasser. Unlöslich in kalter Alkalilauge. — Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° entsteht Heteroxanthin (S. 454).

2.8-Dichlor-6-methoxy-purin $C_6H_4ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2.6.8-Trichlor-purin und Natriummethylat-Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 694; *Frdl.* **5**, 841). — Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol.

2.8-Dichlor-6-äthoxy-purin $C_7H_6ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2.6.8-Trichlor-purin und Natriumäthylat-Lösung (E. FISCHER, *B.* **30**, 2233; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693; *Frdl.* **5**, 841). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 203° bis 204° (korr.) unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem

Alkohol und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid Hypoxanthin. Beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht 2.8-Dichlor-hypoxanthin (B. & S.).

7-Methyl-6-methylmercapto-purin $C_7H_8N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-thiohypoxanthin (S. 429) und Methyljodid in alkal. Lösung (E. FISCHER, *B.* **31**, 437; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 861). — Nadeln (aus Wasser). F: 212° bis 213° (korr.) (F.). Löslich in ca. 12—14 Tln. siedendem Wasser (F.). Leicht löslich in verd. Salzsäure (F.). — Spaltet beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure Methylmercaptan ab (F.).

N=C·S·CH₃ / HC C—N(CH₃) / N—C—N >CH

2. *8-Oxy-purin* $C_5H_4ON_4$, Formel I, bezw. desmotrope Form, ist desmotrop mit 8-Oxo-8.9-dihydropurin, S. 429.

I. N=CH / HC C—NH / N—C—N >C·OH

II. N=CCl / ClC C—N(CH₃) / N—C—N >C·O·C₂H₅

7-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin $C_8H_8ON_4Cl_2$, Formel II. *B.* Aus 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin und alkoh. Kalilauge unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **30**, 1847). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186° (korr.). Läßt sich in kleiner Menge teilweise destillieren. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Eisessig. 1 g Substanz löst sich in 33 cm³ heißem Alkohol, in 10 cm³ heißem Benzol und in 5 cm³ siedendem Chloroform. Unlöslich in kalter Alkalilauge. — Beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) entsteht 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 431).

9-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin $C_8H_8ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin und alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, *B.* **30**, 1854). — Nadeln (aus Wasser oder aus Benzol + Petroläther). F: 154° (korr.). Löslich in ca. 2,5 Tln. warmem Benzol, 20 Tln. heißem Alkohol oder 1850 Tln. siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 431). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 9-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin.

N=CCl / ClC C—N / N—C—N(CH₃) >C·O·C₂H₅

2. Oxy-Verbindungen $C_6H_6ON_4$.

1. *4-Oxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin* $C_6H_6ON_4$, Formel III, ist desmotrop mit 4-Oxo-6-methyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin, S. 433.

III. HO / HC=C—C=N / CH₃·C=N—N—CH >N

IV. CH₃·C=N—C=N / HC=C—N—N >CH / HO

2. *7-Oxy-5-methyl-1.3.4-triaza-indolizin* $C_6H_6ON_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 7-Oxo-5-methyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin, S. 433.

3. *2-Oxy-6-methyl-purin* $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-6-methyl-2.3-dihydro-purin, S. 434.

N=C·CH₃ / HO·C C—NH / N—C—N >CH

4. *8-Oxy-6-methyl-purin* $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Oxo-6-methyl-8.9-dihydro-purin, S. 434.

N=C·CH₃ / HC C—NH / N—C—N >C·OH

3. 4-Oxy-5.6-dimethyl-2.3.7-triaza-indolizin $C_7H_8ON_4$,

s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-5.6-dimethyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin, S. 434.

HO / CH₃·C=C—C=N / CH₃·C=N—N—CH >N

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_4$.

1. **5-[4-Oxy-phenyl]-tetrazol** $C_7H_6ON_4$ = $HO·C_6H_4·C{=}N$ / $HN·N{:}N$ bezw. $HO·C_6H_4·C$——N / $N·NH·N$

5-[4-Methoxy-phenyl]-tetrazol („Anisenyltetrazotsäure") $C_8H_8ON_4$ = $CH_3·O·C_6H_4·C{=}N$ / $HN·N{:}N$ bezw. $CH_3·O·C_6H_4·C$——N / $N·NH·N$. *B.* Man läßt auf Anisiminoäthyläther Hydrazinhydrat einwirken und behandelt das entstandene (nicht isolierte) Anisamidrazon mit Kaliumnitrit und konz. Salpetersäure bei 0° (LOSSEN, COLMAN, *A.* **298**, 107). — Nadeln

(aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal (MÜGGE, *Z. Kr.* **33**, 629; *C.* **1899** I, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 638). F: 228° (Zers.) (L., C.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und heißem Wasser, leicht in Alkohol (L., C.). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 218° 3.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazol (S. 125) (L., C.). — $NH_4C_8H_7ON_4$. Platten. Leicht löslich in Wasser (L., C.). — $KC_8H_7ON_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (L., C.). — $Ba(C_8H_7ON_4)_2$. Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (L., C.).

1(oder 2)-Methyl-5-[4-methoxy-phenyl]-tetrazol $C_9H_{10}ON_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N$ / $CH_3\cdot N\cdot N:N$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$——N / $N\cdot N(CH_3)\cdot N$. *B.* Beim Kochen von Anisenyltetrazotsäure mit Methyljodid in Kaliummethylat-Lösung (LOSSEN, COLMAN, *A.* **298**, 110). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1(oder 2)-Äthyl-5-[4-methoxy-phenyl]-tetrazol $C_{10}H_{12}ON_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{=\!=}N$ / $C_2H_5\cdot N\cdot N:N$ oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$——N / $N\cdot N(C_2H_5)\cdot N$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (LOSSEN, COLMAN, *A.* **298**, 111). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-tetrazol $C_{13}H_{10}ON_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C$——N / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Phenyl-5-[4-amino-phenyl]-tetrazol mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (WEDEKIND, *B.* **31**, 947). — Nadeln (aus Äther). F: 190—191°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, warmem Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig. Leicht löslich in Alkalilaugen und warmem Ammoniak.

5-[3-Nitro-4-methoxy-phenyl]-tetrazol („Nitroanisenyltetrazotsäure") $C_8H_7O_3N_5$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C{=\!=}N$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C$——N / $N\cdot NH\cdot N$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Anisenyltetrazotsäure (S. 395) mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (LOSSEN, COLMAN, *A.* **298**, 113). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Äther. — $Ba(C_8H_6O_3N_5)_2 + 3H_2O$. Platten (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. 6-Oxy-3-phenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_8H_8ON_4$ = $HO\cdot C\Big\langle{N{-}NH \atop NH{-}N}\Big\rangle C\cdot C_6H_5$.

6-Mercapto-3.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{12}N_4S$ = $HS\cdot C\Big\langle{N\cdot N(C_6H_5) \atop NH{-\!-}N}\Big\rangle C\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 6-Thion-2.3-diphenyl-1.2.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin, S. 436.

6-Methylmercapto-3.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{15}H_{14}N_4S$ = $CH_3\cdot S\cdot C\Big\langle{N\cdot N(C_6H_5) \atop NH{-\!-}N}\Big\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Mercapto-3.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin und Methyljodid (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **67**, 234). — Gelbe Nadeln. F: 156°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Entwicklung von Methylmercaptan zersetzt.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_4$.

Oxy-Verbindungen $C_{11}H_8ON_4$.

1. ***4-Oxy-6-phenyl-2.3.7-triaza-indolizin*** $C_{11}H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin, S. 436.

HO / HC=C—C==N / $C_6H_5\cdot C$=N—N—CH=N (Formel)

2. ***6-Oxy-2-phenyl-purin*** $C_{11}H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-phenyl-1.6-dihydro-purin, S. 436.

N=C·OH / $C_6H_5\cdot C$ C—NH / N—C—N CH (Formel)

3. ***6′-Oxy-5′-methyl-[pyrazino-2′.3′:2.3-chinoxalin]***[1] $C_{11}H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6′-Oxo-5′-methyl-1′.6′-dihydro-[pyrazino-2′.3′:2.3-chinoxalin], S. 437.

(Formel: ·CH₃, ·OH)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_4$.

6-Oxy-1.4-dihydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin][1]) $C_{14}H_{10}ON_4$, Formel I.

6-Phenylsulfon-1.4-dihydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin], Phenylfluoflavylsulfon $C_{20}H_{14}O_2N_4S$, Formel II. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol Benzolsulfinsäure in eine Suspension von 1 Mol [Chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] in Eisessig (HINSBERG, POLLAK, *B.* **29**, 787; H., *A.* **319**, 271). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: oberhalb 350°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig mit intensiver, gelbgrüner Fluorescenz. Leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit gelbgrüner Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig nicht näher beschriebenes 6-Phenylsulfon-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin].

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}ON_4$.

Oxy-Verbindungen $C_{22}H_{14}ON_4$.

1. ***x-Oxy-1.4-dihydro-5.6; 5'.6'(oder 5.6; 7'.8')-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1]) $C_{22}H_{14}ON_4$, Formel III oder IV.

x-Phenylsulfon-1.4-dihydro-5.6; 5'.6'(oder 5.6; 7'.8')-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] („Phenylsulfon-dinaphthofluoflavin") $C_{28}H_{18}O_2N_4S$, Formel V oder VI. *B.* Beim Erwärmen von 5.6;5'.6'(oder 5.6;7'.8')-Dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] mit Benzolsulfinsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4046). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Schwer löslich in Eisessig mit grüner Fluorescenz. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist grün. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung. — Liefert bei der Oxydation mit Dichromat und Eisessig nicht näher beschriebenes x-Phenylsulfon-5.6;5'.6'(oder 5.6;7'.8')-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin] (?).

2. ***x-Oxy-1.4-dihydro-5.6; 7.8-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin]***[1]), ***x-Oxy-1.4-dihydro-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(chinoxalino-2''.3'':5.6)-pyrazin]***[1]) $C_{22}H_{14}ON_4$, Formel VII.

x-Phenylsulfon-1.4-dihydro-5.6;7.8-dibenzo-[chinoxalino-2'.3':2.3-chinoxalin], x-Phenylsulfon-1.4-dihydro-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(chinoxalino-2''.3'':5.6)-pyrazin] („Phenylsulfon-dihydrochinoxalophenanthrazin") $C_{28}H_{18}O_2N_4S$, Formel VIII. *B.* Beim Erwärmen von Chinoxalophenanthrazin (S. 390) mit Benzolsulfinsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4044). — Krystalle (aus Essigsäure). F: oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Äther mit gelbgrüner Fluorescenz, leichter in Eisessig und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot. — Kaliumsalz. Grün; schwer löslich.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}ON_4$.

5-Oxy-5'.6'.5''.6''-tetraphenyl-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-benzol][1]) $C_{34}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

5-Methoxy-5'.6'.5''.6''-tetraphenyl-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':3.4-benzol] $C_{35}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Aus Benzil und 2.3.4.5-Tetraamino-anisol (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* **25**, 283). — Orangegelbe Nadeln. F: 242°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig.

```
          C6H5
        N    ·C6H5
             N
R·O·
        N    N
             ·C6H5
          C6H5
```

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

1. ***2.6-Dioxy-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin] (Isoxanthin)*** $C_5H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydro-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin], S. 447.

```
     N=C·OH
HO·C   C—NH
   ||   ||    >N
   N—C—CH//
```

2. ***2.6-Dioxy-purin (Xanthin)*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel I, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, S. 447.

```
        N=C·OH                    N=C·OH
I. HO·C   C—NH             II. HO·C   C—N(CH3)
      ||   ||    >CH             ||   ||        >CH
      N—C——N//                   N—C————N//
```

7-Methyl-2.6-dioxy-purin (Heteroxanthin) $C_6H_6O_2N_4$, Formel II, ist desmotrop mit 7-Methyl-xanthin, S. 454.

8-Chlor-2.6-diäthoxy-purin $C_9H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2.6.8-Trichlor-purin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2234; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 97673; *C.* **1898** II, 693; *Frdl.* **5**, 841). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei ca. 209° (korr.) unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Benzol. Löslich in ca. 1000 Tln. siedendem Wasser. — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid entsteht Xanthin. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad 8-Chlor-xanthin.

```
          N=C·O·C2H5
C2H5·O·C   C—NH
       ||   ||    >CCl
       N—C——N//
```

7-Methyl-2-äthoxy-6-mercapto-purin $C_8H_{10}ON_4S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Methyl-2-äthoxy-6-thion-dihydropurin, S. 547.

```
          N=C·SH
C2H5·O·C   C—N(CH3)
       ||   ||       >CH
       N—C————N//
```

3. ***6.8-Dioxy-purin*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel III, bezw. desmotrope Form, ist desmotrop mit 6.8-Dioxo-1.6.8.9-tetrahydro-purin, S. 479.

```
       N=C·OH                 N=C·O·C2H5                N=C·OH
III. HC   C—NH          IV. ClC   C—N(CH3)         V. ClC   C—N(CH3)
     ||   ||   >C·OH         ||   ||       >C·OH      ||   ||       >C·O·C2H5
     N—C——N//                N—C————N//               N—C————N//
```

7-Methyl-2-chlor-8(oder 6)-oxy-6(oder 8)-äthoxy-purin $C_8H_9O_2N_4Cl$, Formel IV oder V, ist desmotrop mit 7-Methyl-2-chlor-8(oder 6)-äthoxy-6(oder 8)-oxo-dihydropurin, S. 547.

7-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin $C_{10}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit alkoh. Kalilauge auf 35—40° (E. FISCHER, *B.* **30**, 1848). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser. 1 g löst sich in ca. 40 cm³ siedendem Alkohol und in 8 cm³ heißem Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid 7-Methyl-6.8-dioxy-purin (S. 479). Beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad entsteht 7-Methyl-2-chlor-6(oder 8)-oxy-8(oder 6)-äthoxy-purin (S. 547).

```
    N=C·O·C2H5
ClC   C—N(CH3)
||   ||       >C·O·C2H5
N—C————N//
```

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

9-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin $C_{10}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin oder 9-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (E. FISCHER, *B.* **30**, 1855). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (korr.) (F., *B.* **30**, 1855). Löslich in ca. 4000 Tln. siedendem Wasser, 5—6 Tln. heißem Alkohol oder Essigester und ca. 2 Tln. siedendem Benzol (F., *B.* **30**, 1855). — Leicht löslich in kalter rauchender Salzsäure; beim Erwärmen der Lösung entsteht eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 264° (F., *B.* **30**, 1856); beim Erhitzen der Lösung auf 130° entsteht 9-Methyl-harnsäure (F., *B.* **17**, 332).

N=C·O·C₂H₅ / ClC C—N(CH₃)—C·O·C₂H₅ / N—C—N

2. Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2N_4$.

1. ***2.8-Dioxy-6-methyl-purin*** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.8-Dioxo-6-methyl-2.3.8.9-tetrahydro-purin, S. 481.

N=C·CH₃ / HO·C C—NH—C·OH / N—C—N

2. ***2.6-Dioxy-8-methyl-purin*** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-8-methyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin, S. 482.

N=C·OH / HO·C C—NH—C·CH₃ / N—C—N

3. 2.6-Dioxy-8-äthyl-purin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-8-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin, S. 484.

N=C·OH / HO·C C—NH—C·C₂H₅ / N—C—N

4. Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2N_4$.

1. ***5.5'-Dioxy-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')*** $C_8H_{10}O_2N_4$ = CH₃·C——C————C——C·CH₃ / N·NH·C·OH HO·C·NH·N.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{22}H_{22}O_2N_4$ = CH₃·C——C————C——C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·C·O·CH₃ CH₃·O·C·N(C₆H₅)·N. *B.* Neben 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf Bis-phenylmethylpyrazolon (S. 484) (KNORR, *B.* **28**, 714). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187°.

1.1'-Diphenyl-5.5'-diacetoxy-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{24}H_{22}O_4N_4$ = CH₃·C——C————C——C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·C·O·CO·CH₃ CH₃·CO·O·C·N(C₆H₅)·N. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 149. — *B.* Bei kurzem Kochen von 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') mit Acetanhydrid (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1659). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—134° (AU.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (AU.).

1.1'-Diphenyl-5.5'-dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{34}H_{26}O_4N_4$ = CH₃·C——C————C——C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·C·O·CO·C₆H₅ C₆H₅·CO·O·C·N(C₆H₅)·N. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 149. — *B.* Beim Behandeln von 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') mit Benzoylchlorid und Natronlauge (NEF, *A.* **266**, 130; AUTENRIETH, *B.* **29**, 1660, 2170). — Prismen (aus Alkohol). F: 194—196° (AU., *B.* **29**, 2170), 203° (N.). Löslich in 125 Tln. siedendem Alkohol und in 1050 Tln. kaltem Alkohol (AU., *B.* **29**, 2170).

1.1'-Diphenyl-5.5'-dibenzolsulfonyloxy-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4') $C_{32}H_{26}O_6N_4S_2$ = CH₃·C——C————C——C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·C·O·SO₂·C₆H₅ C₆H₅·SO₂·O·C·N(C₆H₅)·N. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 149. — *B.* Beim Behandeln von 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') mit Benzolsulfochlorid und heißer Natronlauge (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Äther.

1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-methylmercapto-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4'), „Bis-pseudothiopyrin" $C_{22}H_{22}N_4S_2$ = CH₃·C——C————C——C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·C·S·CH₃ CH₃·S·C·N(C₆H₅)·N. *B.* Beim Erhitzen von Bisthiopyrin-bis-pseudojodmethylat im Vakuum (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°. Löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure.

1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-methylsulfon-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')
$C_{22}H_{22}O_4N_4S_2$ = $CH_3 \cdot C$——C——C——$C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot SO_2 \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von Bispseudothiopyrin mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 84). — Blättchen. F: 149°.

1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-methylmercapto-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-hydroxymethylat-(2.2') $C_{24}H_{30}O_2N_4S_2$ = $CH_3 \cdot C$——C——C——$C \cdot CH_3$ / $(HO)(CH_3)N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. — Dijodid, „Bisthiopyrin-bis-pseudojodmethylat" $C_{24}H_{28}N_4S_2I_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bisthiopyrin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 82). Prismen (aus Alkohol + Äther), Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 234°.

1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-benzoylmercapto-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-hydroxymethylat-(2.2') $C_{36}H_{34}O_4N_4S_2$ = $CH_3 \cdot C$——C——C——$C \cdot CH_3$ / $(HO)(CH_3)N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. — Dichlorid $C_{36}H_{32}O_2N_4S_2Cl_2$. *B.* Aus Bisthiopyrin und Benzoylchlorid (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 82). F: 134°.

2. ***2.6-Dioxy-8-isopropyl-purin*** $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-8-isopropyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin, S. 489.

N=C·OH / HO·C C—NH / N—C——N / C·CH(CH₃)₂

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

1. **2'.6'-Dioxy-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin]** $C_6H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2'.6'-Dioxo-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin], S. 493.

2. **5'.5''-Dioxy-3.6-dihydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2; 3''.4'':4.5-benzol]** $C_8H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5'.5''-Dioxo-3.6.2'.5'.2''.5''-hexahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;3''.4'':4.5-benzol], S. 494.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_4$.

1. **5.7-Dioxy-3.4.6-triaza-1.2-benzo-indolizin** $C_9H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.7-Dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-benzo-indolizin, S. 497.

2. **2'.6'-Dioxy-6-methyl-1.4-dihydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin]** $C_{11}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2'.6'-Dioxo-6-methyl-1.4.1'.2'.3'.6'-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin], S. 498.

3. **6'.6''-Dioxy-2'.2''-dimethyl-3.6-dihydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]** $C_{12}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6'.6''-Dioxo-2'.2''-dimethyl-3.6.1'.6'.1''.6''-hexahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol], S. 498.

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_6O_2N_4$.

1. ***2'.6'-Dioxy-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin]*** $C_{10}H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2'.6'-Dioxo-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin], S. 498.

2. *5'.6'-Dioxy-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin]* $C_{10}H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5'.6'-Dioxo-1'.4'.5'.6'-tetrahydro-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin], S. 499.

3. *6'.6''-Dioxy-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]* $C_{10}H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6'.6''-Dioxo-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol], S. 499.

2. **2'.6'-Dioxy-6(oder 7)-methyl-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin]** $C_{11}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2'.6'-Dioxo-6(oder 7)-methyl-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin], S. 500.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2N_4$.

1. *6'.6''-Dioxy-2'.2''-dimethyl-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]* $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6'.6''-Dioxo-2'.2''-dimethyl-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol], S. 500.

2. *6'.6''-Dioxy-2'.2''-dimethyl-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]* („4.6-Dioxy-2.8-dimethyl-1.3.7.9-naphthotetrazin") $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6'.6''-Dioxo-2'.2''-dimethyl-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol], S. 501.

3. *6'.5''(oder 6'.6'')-Dioxy-5'.6''(oder 5'.5'')-dimethyl-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol]* („Dioxy-dimethyl-dichinoxalin") $C_{12}H_{10}O_2N_4$,

I. (Formel) II. (Formel)

Formel I oder II, ist desmotrop mit 6'.5''(oder 6'.6'')-Dioxo-5'.6''(oder 5'.5'')-dimethyl-1'.6'.4''.5''(oder 1'.6'.1''.6'')-tetrahydro-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol], S. 502.

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_4$.

1. **3.6-Bis-[4-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{14}H_{12}O_2N_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{N\cdot NH}_{NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.4-Diphenyl-3.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{28}H_{24}O_2N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{N\cdot N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)\cdot N}{>}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 372). — *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf [α-Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 326) (B., P., *B.* **36**, 371). — Orangerote Prismen (aus Eisessig). F: 173,5—174,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

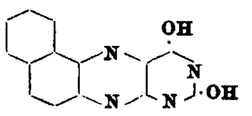
2. **3.6-Bis-[α-oxy-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{———}N}{>}C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen eines Gemisches aus Mandelsäure-iminoäthyläther, Hydrazinsulfat und Kalilauge (Pinner, *B.* **30**, 1890; *A.* **298**, 25). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Zerfällt beim Aufkochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Hydrazin und Ameisensäure.

1.2-Diacetyl-3.6-bis-[α-acetoxy-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{24}H_{24}O_6N_4$ = $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C{<}^{N(CO\cdot CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)}_{N\text{————————}N}{>}C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Bis-[α-oxy-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Pinner, *B.* **30**, 1890; *A.* **298**, 25). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203°.

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_4$.

2.2'-p-Xylylen-bis-[6-oxy-4-methyl-pyrimidin] $C_{18}H_{18}O_2N_4$ = $HC{<}^{C(CH_3)\cdot N}_{C(OH):N}{>}C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C{<}^{N\cdot C(CH_3)}_{N:C(OH)}{>}CH$ ist desmotrop mit 2.2'-p-Xylylen-bis-[4-methyl-pyrimidon-(6)], S. 508.

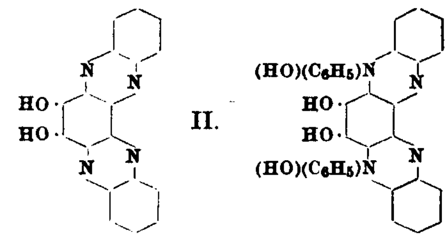
7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_4$.



2''.6''-Dioxy-[(naphtho-1'.2':2.3)-(pyrimidino-4''.5'': 5.6)-pyrazin] $C_{14}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2''.6''-Dioxo-1''.2''.3''.6''-tetrahydro-[(naphtho-1'.2':2.3)-(pyrimidino-4''.5'':5.6)-pyrazin], S. 508.

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2N_4$.

5.6-Dioxy-[dichinoxalino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-benzol] [1]) $C_{18}H_{10}O_2N_4$, Formel I.



5.6-Dioxy-[dichinoxalino-2'.3':1.2; 2''.3'': 3.4-benzol]-bis-hydroxyphenylat-(1'.4'') $C_{30}H_{22}O_4N_4$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Rhodizonsäure (Bd. VIII, S. 535) mit 2-Amino-diphenylamin (KEHRMANN, DURET, *B.* **31**, 2440). Isoliert als Anhydrobase. — Anhydrobase $C_{30}H_{18}O_2N_4$ (bei 105°). Violette Krystallkörner (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol mit schmutzigvioletter Farbe. — Chlorid. Messingglänzende Krystalle. Spaltet beim Erhitzen auf 100° Chlorwasserstoff ab.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_4$.

Dioxy-Verbindung $C_{20}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Pyridin bestimmt (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3268). — *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 7-Amino-naphthol-(2) in verd. Soda-Lösung (K., K., *B.* **40**, 3267). — Amorphe rote Flocken. F: oberhalb 330°. Leicht löslich in Pyridin, Nitrobenzol und Anisol, schwer in Toluol und Xylol. Ziemlich leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Säuren.

C. Trioxy-Verbindungen.

2.6.8-Trioxy-purin (Harnsäure) $C_5H_4O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6.8-Trioxo-hexahydropurin, S. 513.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

Tetraoxy-Verbindung $C_{32}H_{20}O_4N_4$, Formel III.

Verbindung $C_{36}H_{28}O_4N_4$, Formel IV. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. XXIII, S. 536.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n+2}ON_4$.

1.5-Äthylen-carbohydrazid, N^β.N^β'-Carbonyl-äthylendihydrazin $C_3H_8ON_4$ = $\frac{H_2C\cdot NH\cdot NH}{H_2C\cdot NH\cdot NH}\!\!>\!CO$.

1.5-Diphenyl-1.5-äthylen-carbohydrazid, N^α.N^α'-Diphenyl-N^β.N^β'-carbonyl-äthylendihydrazin $C_{15}H_{16}ON_4$ = $\frac{H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH}{H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH}\!\!>\!CO$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (HISCHMANN, *A.* **310**, 160). — *B.* Aus 2 Mol α.α'-Äthylen-bis-phenylhydrazin in Äther und 1 Mol Phosgen in Toluol unter Kühlung (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_4$.

Oxo-tetrazolin, Tetrazolon CH_2ON_4 = $\frac{OC\text{——}NH}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\frac{OC\text{——}N}{HN\cdot NH\cdot N}$ bezw.

5-Oxy-tetrazol CH_2ON_4 = $\frac{HO\cdot C\text{==}N}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\frac{HO\cdot C\text{——}N}{N\cdot NH\cdot N}$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Tetrazol-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3119). — Krystalle (aus Wasser). F: 254°. Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Äther und Aceton. — Ag_2CON_4. Weiß. Ist gegen Stoß und Schlag unempfindlich, explodiert aber heftig beim Erwärmen.

Tetrazolonimid bezw. **5-Amino-tetrazol,** „Amidotetrazotsäure" CH_3N_5 = $\frac{HN:C\text{——}NH}{HN\cdot N:N}$ bezw. $\frac{H_2N\cdot C\text{==}N}{HN\cdot N:N}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Carbamid-imid-azid (Bd. III, S. 130) durch Isomerisation in wäßriger oder alkoholischer Lösung bezw. durch Behandeln der Salze mit Wasser, Natriumacetat-Lösung, verd. Säuren oder Ammoniak (THIELE, *A.* **270**, 54; D. R. P. 65584; *Frdl.* **3**, 995; HANTZSCH, VAGT, *A.* **314**, 339, 351, 353, 357, 358). Aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure in salpetersaurer Lösung bei Zimmertemperatur (H., V., *A.* **314**, 362). — Blättchen oder Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 203° (korr.); schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; 1 Tl. löst sich bei 18° in 85 Tln. Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer (TH., *A.* **270**, 55). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: WEDEKIND, *B.* **31**, 950. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 40°: BAUR, *Ph. Ch.* **23**, 411; elektrische Leitfähigkeit der wasserfreien Verbindung in reinem und 50%igem Pyridin bei 25°: H., CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 232. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Blausäure und Kohlendioxyd (TH., *A.* **270**, 57). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung die entsprechende Diazoverbindung (Syst. No. 4185) (TH., *A.* **270**, 59). Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Stickstoff und Hydrazin zersetzt (TH., INGLE, *A.* **287**, 234). Gibt beim Kochen mit Acetylaceton in Alkohol in Gegenwart von Piperidin die Verbindung $\frac{CH_3\cdot C\text{==}N\text{——}C:N\cdot N}{HC:C(CH_3)\cdot N\text{——}N}$ (Syst. No. 4187); reagiert analog mit α-Methyl-α-acetyl-aceton und mit Benzoylaceton (BÜLOW, *B.* **42**, 4433). Beim Kochen mit Acetessigester in Eisessig entsteht die Verbindung $\frac{CH_3\cdot C\text{=}N\text{——}C:N\cdot N}{HC:C(OH)\cdot N\text{——}N}$ (Syst. No. 4187); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylessigester (BÜ., *B.* **42**, 4436). — $CH_3N_5 + HCl + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser zerlegt (TH., *A.* **270**, 59). — Nitrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175° (Zers.); verliert beim Umkrystallisieren aus Wasser leicht Salpetersäure (H., V., *A.* **314**, 352). — $NaCH_2N_5 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (TH.). Elektrische Leitfähigkeit

wäßr. Lösungen zwischen 0° und 40°: BAUR, *Ph. Ch.* **23**, 412. — $AgCH_2N_5$. Amorph. Verpufft beim Erhitzen; sehr schwer löslich in warmer Salpetersäure (TH.). — $Ba(CH_2N_5)_2 + 5(?)H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (TH.). — Cyanat-$CH_3N_5 + CHON$. Schmilzt oberhalb 250°; liefert beim Kochen mit Wasser 5-Amino-tetrazol, Kohlendioxyd und Ammoniak (TH., I., *A.* **287**, 233).

1-Methyl-tetrazolon-(5)-imid bezw. 1-Methyl-5-amino-tetrazol $C_2H_5N_5$ =

$$\begin{array}{l} HN:C\text{——}NH \\ CH_3\cdot N\cdot N:N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{==}N \\ CH_3\cdot N\cdot N:N \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I [1922], 103; STOLLÉ, *J. pr.* [2] **134** [1932], 282, 285. — *B.* Entsteht in geringer Menge neben Dimethyl-[5-amino-tetrazol] (s. u.) beim Erhitzen von 5-Amino-tetrazol mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 160—165° (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 249, 252). — Nädelchen (aus Wasser). F: 218—220° (TH., I.). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (TH., I.). — Läßt sich nicht diazotieren (TH., I.).

Dimethyl-[5-amino-tetrazol] $C_3H_7N_5$, vermutlich

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot NH\cdot C\text{==}N \\ \quad CH_3\cdot N\cdot N:N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Die freie Base wurde nicht ganz rein erhalten. Sehr hygroskopische Blättchen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 80° (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 250). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther. Reagiert stark alkalisch. — Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung ein in gelben Nadeln krystallisierendes Nitrosamin. — $C_3H_7N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 241° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $C_3H_7N_5 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 164°. — $2C_3H_7N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 200°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Pikrat $C_3H_7N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 203° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthyl-[5-amino-tetrazol] $C_5H_{11}N_5$, vermutlich

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot NH\cdot C\text{==}N \\ \quad C_2H_5\cdot N\cdot N:N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 5-Amino-tetrazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 160—165° (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 252). — $C_5H_{11}N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 232—233°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Benzyl-[5-amino-tetrazol] $C_8H_9N_5$, vermutlich

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2N\cdot C\text{==}N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen (vgl. dazu C. H. BOEHRINGER Sohn, *C.* **1929** II, 488; v. BRAUN, KELLER, *B.* **65** [1932], 1679). — *B.* Neben geringeren Mengen α-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol] beim Kochen von 2 Mol 5-Amino-tetrazol mit 2 Mol Benzylchlorid und 1 Mol Soda in verd. Alkohol (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 253). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 191—192°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Liefert mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung. Gibt mit Kupferacetat keine Färbung. Beim Kochen mit Benzylchlorid entsteht α-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol], beim Kochen mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man β-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol].

β-Benzyl-[5-amino-tetrazol] $C_8H_9N_5 = CH_2N_5\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen β-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol] beim Kochen von 5-Amino-tetrazol mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 254). — Blättchen (aus Alkohol). F: 181°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid eine bei 186—187° schmelzende Verbindung.

α-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol] $C_{15}H_{15}N_5$, vermutlich

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C\text{==}N \\ \quad C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von wasserfreiem 5-Amino-tetrazol oder von α-Benzyl-[5-amino-tetrazol] mit überschüssigem Benzylchlorid (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 255). — Kryställchen (aus Äther). F: 88,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Wasser. Die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert schwach alkalisch. — $C_{15}H_{15}N_5 + HCl$. Nadeln. F: 208—209°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Sulfat. Nadeln. F: 173°. Schwer löslich. — $C_{15}H_{15}N_5 + HNO_2$. Krystalle (aus Äther). F: 108°. Schwer löslich. — Nitrat. F: 122°. Schwer löslich.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{14}ON_6$, vermutlich

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C\text{==}N \\ \quad C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{array}$$

B. Beim Versetzen einer Lösung von α-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol]-nitrit mit Essigsäure (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 257). — Gelbe Nadeln. F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol α-Dibenzyl-[5-hydrazino-tetrazol]. Beim Kochen mit Wasser entsteht die Verbindung $C_{15}H_{14}ON_4$ (S. 405).

„Benzyloxytetrazolbenzyläther" $C_{15}H_{14}ON_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C\!=\!=\!N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ (?) *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 258). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien.

β-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol] $C_{15}H_{15}N_5 = CHN_5(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben α-Benzyl-[5-amino-tetrazol] beim Kochen von 5-Amino-tetrazol mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder in wäßrig-alkoholischer Soda-Lösung (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 258). Beim Kochen von α-Benzyl-[5-amino-tetrazol] mit Benzylchlorid in alkalischer, wäßrig-alkoholischer Lösung (TH., I.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure Benzaldehyd.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{14}ON_6 = CN_5(NO)(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol] mit Amylnitrit auf dem Wasserbad (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 260). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°. — Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eisessig entsteht β-Dibenzyl-[5-amino-tetrazol]. Wird von Mineralsäuren langsam unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt.

Acetyl-[5-amino-tetrazol] $C_3H_5ON_5 = CH_2N_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-tetrazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 234). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 269°. Sehr schwer löslich. Reagiert stark sauer.

Benzoyl-[5-amino-tetrazol] $C_8H_7ON_5 = CH_2N_5\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von wasserfreiem 5-Amino-tetrazol mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 234). — Weißes Pulver. Schmilzt oberhalb 250° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich oder sehr schwer löslich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien.

Tetrazolon-nitrosimid $CH_2ON_6 = \begin{matrix} ON\cdot N:C\!-\!-\!NH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. Vgl. Tetrazol-diazohydroxyd-(5), Syst. No. 4185.

Tetrazolonhydrazon bezw. 5-Hydrazino-tetrazol, [Tetrazolyl-(5)]-hydrazin $CH_4N_6 = \begin{matrix} H_2N\cdot N:C\!-\!-\!NH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} H_2N\cdot NH\cdot C\!=\!=\!N \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von Tetrazol-diazoniumchlorid-(5) mit Zinnchlorür und Salzsäure; zur Isolierung dient das Benzalderivat (S. 406) (THIELE, MARAIS, *A.* **273**, 155; TH., INGLE, *A.* **287**, 235). Aus dem Natriumsalz des 5.5'-Azo-tetrazols durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (TH., *A.* **303**, 62). Beim Erwärmen von 5-[Dibrommethylen-hydrazino]-tetrazol mit konz. Schwefelsäure (TH., *A.* **303**, 68). — Krystalle (aus Wasser). F: 199° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak; reagiert stark sauer (TH., M.). — Leicht oxydierbar (TH., M.). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung 5-Azido-tetrazol (S. 347) (TH., I., *A.* **287**, 238). Wird durch rauchende Salzsäure bei 170° unter Bildung von Kohlendioxyd, Stickstoff und Hydrazin zersetzt (TH., I.). Beim Kochen mit Acetessigsäureäthylester entsteht 1-[Tetrazolyl-(5)]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 4183) (TH., M., *A.* **273**, 159). — Die wäßr. Lösung wird beim Aufbewahren an der Luft oder beim Versetzen mit einer geringen Menge Ferrichlorid rot (TH., M.). — $CH_4N_6 + 2HCl$. Nadeln. F: 176°; leicht löslich in Wasser (TH., M.).

Triacetyl-[5-hydrazino-tetrazol] $C_7H_{10}O_3N_6$, vermutlich $\begin{matrix} (CH_3\cdot CO)_2N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\!=\!=\!N \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 5-Hydrazino-tetrazol mit Essigsäureanhydrid (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 236). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert zwischen 140° und 150°; F: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig; leicht löslich in Alkalien.

Tetrazolon-isopropylidenhydrazon bezw. 5-Isopropylidenhydrazino-tetrazol, Aceton-[tetrazolyl-(5)-hydrazon] $C_4H_8N_6 = \begin{matrix} (CH_3)_2C:N\cdot N:C\!-\!-\!NH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C\!=\!=\!N \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 5-Hydrazino-tetrazol und Aceton in Gegenwart von Natriumacetat (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 237). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 181,5°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

Tetrazolon - benzalhydrazon bezw. **5 - Benzalhydrazino - tetrazol, Benzaldehyd-[tetrazolyl-(5)-hydrazon]** $C_8H_8N_6$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N:C \text{—} NH$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot C \text{=} N$ / $HN\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 5-Hydrazino-tetrazol und Benzaldehyd (THIELE, MARAIS, *A.* **273**, 155). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in heißem Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Nitrobenzol; leicht löslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen. Die alkoh. Lösung reagiert sauer. — $NaC_8H_7N_6 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich. — $Ca(C_8H_7N_6)_2 + 6H_2O$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_7N_6)_2 + 6H_2O$. Weißer Niederschlag.

Dihydro-[5-benzalhydrazino-tetrazol] $C_8H_{10}N_6$. *B.* Beim Reduzieren von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit Natriumamalgam und Wasser (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 240). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Eisessig, Äther und Benzol; löslich in verd. Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° entstehen Benzalchlorid und Hydrazin. Gibt mit Kupferacetat eine grüne Fällung. — $NaC_8H_9N_6$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — Sulfat. Schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Benzyl-[5-hydrazino-tetrazol] $C_8H_{10}N_6$. *B.* Beim Kochen von α-Benzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] mit Salzsäure (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 262). — Blättchen (aus Wasser). F: 123°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung wirkt stark reduzierend. Liefert beim Behandeln mit Benzaldehyd und Salzsäure das Ausgangsmaterial. — $C_8H_{10}N_6 + HCl$. Nadeln. F: 200° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther.

α-Benzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] $C_{15}H_{14}N_6$. *B.* Entsteht neben α-Dibenzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] (s. u.) beim Kochen von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit überschüssigem Benzylchlorid (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 261, 262). Aus α-Benzyl-[5-hydrazino-tetrazol] und Benzaldehyd in salzsaurer Lösung (TH., I., *A.* **287**, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Benzaldehyd und α-Benzyl-[5-hydrazino-tetrazol]. — $C_{15}H_{14}N_6 + HCl$. F: 246°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Äther.

β-Benzyl-[5-hydrazino-tetrazol] $C_8H_{10}N_6$. *B.* Beim Kochen von β-Benzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] mit Mineralsäuren (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 263). — Wirkt stark reduzierend. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 187—188°.

β-Benzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] $C_{15}H_{14}N_6$. *B.* Beim Kochen von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit Benzylchlorid, Soda und verd. Alkohol (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 199°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Natronlauge. — Zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren in Benzaldehyd und β-Benzyl-[5-hydrazino-tetrazol].

α-Dibenzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] $C_{22}H_{20}N_6$, vermutlich $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C \text{=} N$ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N$. *B.* Man reduziert die Nitrosoverbindung des α-Dibenzyl-[5-amino-tetrazols] (S. 404) mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure und setzt das Reaktionsprodukt mit Benzaldehyd in Alkohol um (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 260). Entsteht neben α-Benzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] (s. o.) beim Kochen von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit überschüssigem Benzylchlorid (TH., I.). — Nadeln. F: 98°. Unlöslich in Wasser.

β-Dibenzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] $C_{22}H_{20}N_6$. *B.* Entsteht neben α-Tribenzyl-[5-hydrazino-tetrazol] beim Kochen von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit Benzylchlorid und Natronlauge (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 261). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132—133°. Löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd.

α-Tribenzyl-[5-hydrazino-tetrazol] $C_{22}H_{22}N_6$. *B.* Neben β-Dibenzyl-[5-benzalhydrazino-tetrazol] beim Kochen von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit überschüssigem Benzylchlorid und Natronlauge (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 264). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 5-Hydrazino-tetrazol mit Benzylchlorid in alkal. Lösung (TH., I.). — Nadeln (aus Essigester). F: 153°.

β-Tribenzyl-[5-hydrazino-tetrazol] $C_{22}H_{22}N_6$. *B.* Beim Behandeln von 5-Benzalhydrazino-tetrazol mit Benzylchlorid in 25%iger Natronlauge (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 264). — F: 121°. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

Tetrazolon - α - phenäthylidenhydrazon bezw. **5 - α - Phenäthylidenhydrazino-tetrazol, Acetophenon - [tetrazolyl - (5) - hydrazon]** $C_9H_{10}N_6$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot N:C \text{—} NH$ / $HN\cdot N:N$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C \text{=} N$ / $HN\cdot N:N$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 5-Hydrazino-tetrazol und Acetophenon in verd. Alkohol bei

Zimmertemperatur (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 236). — Krystalle. F: 235°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in Soda-Lösung.

Tetrazolon-semicarbazon bezw. 5-Semicarbazino-tetrazol, 1-[Tetrazolyl-(5)]-semicarbazid $C_2H_5ON_7$ =
$$\begin{array}{l} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad\quad HN\cdot N:N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C\text{==}N \\ \quad\quad\quad\quad\quad HN\cdot N:N \end{array}$$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 5-Hydrazino-tetrazol, Kaliumcyanat und Salzsäure in der Wärme (THIELE, INGLE, *A.* **287**, 237). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 211°, rasch erhitzt, bei 218°; schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien; reagiert sauer (TH., I.). — Wirkt stark reduzierend (TH., I.). Wird durch Oxydationsmittel in saurer Lösung zersetzt (TH., I.). Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung unter Kühlung und Durchleiten von Kohlendioxyd [Tetrazol-5-azo]-ameisensäure-amid (S. 410) (TH., *A.* **303**, 72). Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Kalilauge und Versetzen des Reaktionsgemisches mit konz. Natronlauge erhält man ein gelbes, explosives Natriumsalz (Dinatriumsalz der [Tetrazol-5-azo]-ameisensäure?) (TH., I.).

Tetrazolon-[dibrommethylen-hydrazon] bezw. 5-[Dibrommethylen-hydrazino]-tetrazol $C_2H_2N_6Br_2$ =
$$\begin{array}{l} CBr_2:N\cdot N:C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad HN\cdot N:N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} CBr_2:N\cdot NH\cdot C\text{==}N \\ \quad\quad\quad\quad HN\cdot N:N \end{array}$$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 5.5'-Hydrazotetrazol mit Brom in verd. Bromwasserstoffsäure (THIELE, *A.* **303**, 67). Aus dem Natriumsalz des 5.5'-Azotetrazols beim Behandeln mit Brom in saurer Lösung oder besser beim Überschichten mit einer Lösung von Brom in Äther, Ansäuern und Ausschütteln (TH., *A.* **303**, 64). — Nadeln mit 0,5 H_2O (aus Äther). F: 177° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol und Essigester, ziemlich schwer in Äther, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser; löslich in Alkalien unter Zersetzung. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Brom in Bromwasserstoffsäure Isocyantetrabromid (Bd. III, S. 120). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entstehen 5-Hydrazino-tetrazol, Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und geringe Mengen Brom.

Tetrazolon-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazon] bezw. α-[Tetrazol-5-azo]-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3N_6$ =
$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:N\cdot N:C\text{——}NH \\ \quad\quad\quad CH_3\cdot CO \quad HN\cdot N:N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\cdot N:N\cdot C\text{==}N \\ \quad\quad CH_3\cdot CO \quad\quad HN\cdot N:N \end{array}$$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Tetrazol-diazoniumchlorid-(5) und Acetessigester in Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte (BÜLOW, *B.* **42**, 4436). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser oder Essigester). F: 140° bis 141°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, löslich in Essigester und siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Aceton und Eisessig; sehr leicht löslich in sehr verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird beim Erwärmen mit Kaliumdichromat erst grünblau, dann schmutzigrot.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{16}O_2N_8$ =
$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{=}N\cdot N\text{=}C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_3 \quad HN\cdot N:N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\cdot N:N\cdot C\text{==}N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_3 \quad HN\cdot N:N \end{array}$$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus α-[Tetrazol-5-azo]-acetessigsäure-äthylester (s. o.) und Phenylhydrazin in Alkohol (BÜLOW, *B.* **42**, 4437). — Orangefarbenes Krystallpulver. F: 192—193° (Zers.). Unlöslich in Chloroform, Ligroin, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in siedendem Alkohol, Aceton und Essigester; löslich in Oxalsäurediäthylester und in kalter verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird beim Versetzen mit Kaliumdichromat vorübergehend blau. — Liefert beim Kochen mit Eisessig Tetrazol-⟨5azo4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (s. u.).

[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-tetrazolinyliden-hydrazin bezw. Tetrazol-⟨5 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{11}H_{10}ON_8$ =
$$\begin{array}{l} OC\text{——}C\text{=}N\cdot N\text{=}C\text{——}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad HN\cdot N:N \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} OC\text{——}CH\text{—}N:N\text{—}C\text{==}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \quad HN\cdot N:N \end{array}$$
bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen des Phenylhydrazons des α-[Tetrazol-5-azo]-acetessigsäure-äthylesters (s. o.) mit Eisessig (BÜLOW, *B.* **42**, 4438). — Orangefarbene Nadeln und tiefrote Krystalle, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in die orangefarbenen Nadeln überführen lassen. Beide Formen schmelzen bei 201° (Zers.). Löslich in sehr verd. Kalilauge mit gelber Farbe.

Bis - tetrazolinyliden - hydrazin bezw. **N.N' - Bis - [tetrazolyl - (5)] - hydrazin, 5.5'-Hydrazotetrazol** $C_2H_4N_{10}$ = HN——C:N·N:C——NH / N:N·NH HN·N:N bezw. N═C·NH·NH·C═N / N:N·NH HN·N:N bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5.5'-Azotetrazols beim Kochen mit Magnesiumpulver und Wasser oder besser beim Behandeln mit einem geringen Überschuß salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (THIELE, *A.* **303**, 66). — Weißes Pulver. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure, löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. — Die alkal. Lösungen oxydieren sich an der Luft sehr schnell zu 5.5'-Azotetrazol. Silbersalz, Mercurosalz und Mercurisalz gehen beim Kochen mit verd. Salpetersäure in die entsprechenden Salze des 5.5'-Azotetrazols über.

1-Methyl-tetrazolon-(5)-imid bezw. **1-Methyl-5-amino-tetrazol** $C_2H_5N_5$ = HN:C——NH / CH_3·N·N:N bezw. H_2N·C═N / CH_3·N·N:N bezw. weitere desmotrope Form s. S. 404.

1-Phenyl-tetrazolon-(5) bezw. **1-Phenyl-5-oxy-tetrazol** $C_7H_6ON_4$ = OC——NH / C_6H_5·N·N:N bezw. HO·C═N / C_6H_5·N·N:N bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Neben 1-Phenyl-tetrazol-sulfonsäure-(5) beim Oxydieren des Kaliumsalzes des 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazols (S. **409**) mit Kaliumpermanganat-Lösung (FREUND, HEMPEL, *B.* **28**, 80). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Phenyl-tetrazol-sulfonsäure-(5) mit rauchender Salzsäure auf 100° (F., H.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und verd. Soda-Lösung. — $KC_7H_5ON_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-tetrazolon-(5)-anil bezw. **1-Phenyl-5-anilino-tetrazol** $C_{13}H_{11}N_5$ = C_6H_5·N:C——NH / C_6H_5·N·N:N bezw. C_6H_5·NH·C═N / C_6H_5·N·N:N bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus N''-Amino-N.N'-diphenyl-guanidin und Natriumnitrit in Salzsäure (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1069). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Zersetzt sich oberhalb 220°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther; sehr leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit gelber bis rotgelber Farbe.

Acetyl - [1 - phenyl - 5 - anilino - tetrazol] $C_{15}H_{13}ON_5 = C_{13}H_{10}N_5(CO\cdot CH_3)$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Phenyl-tetrazolon-(5)-anil mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1070). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Gasolin.

2-Phenyl-tetrazolon-(5)-hydroxyphenylat-(3) bezw. **2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyd** $C_{13}H_{12}O_2N_4$ = OC——N / HN·N(C_6H_5)·N(C_6H_5)·OH bezw. HO·C——N / N·N(C_6H_5)·N(C_6H_5)·OH.

Betainartiges Anhydrid, Diphenylcarbodiazon $C_{13}H_{10}ON_4$ = $\overset{-}{O}$·C——N / N·N(C_6H_5)·$\overset{+}{N}$·C_6H_5. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **44** [1911], 3743; B., PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 263; vgl. dagegen FEIGL, LEDERER, *M.* **45** [1924], 63. — *B.* Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan (Bd. XVI, S. 25) mit Eisessig (B., *C.* **1898** II, 1050; vgl. B., *B.* **44**, 3744; B., P., O., *A.* **446**, 281). Beim Aufbewahren des Cuprosalzes des N.N'-Diphenyl-C-oxy-formazans (Bd. XVI, S. 24) in Chloroform (Handelspräparat) oder des entsprechenden Mercurosalzes in Benzol (CAZENEUVE, *C. r.* **130**, 1562; *Bl.* [3] **25**, 376). Beim Kochen von N.N'-Diphenyl-C-oxy-formazan oder 1.5-Diphenyl-carbohydrazid (Bd. XV, S. 292) mit Silberacetat und verd. Alkohol (C., *C. r.* **132**, 413; *Bl.* [3] **25**, 377). — Bitter schmeckende Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Alkohol + Äther). Explodiert bei 178° (B., *B.* **44**, 3748). Löslich in Methanol, Alkohol und siedendem Wasser (C., *C. r.* **132**, 413; *Bl.* [3] **25**, 376). Reagiert neutral (B., *C.* **1898** II, 1050). — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Alkalilauge das Alkalisalz des N.N'-Diphenyl-C-oxy-formazans und Alkaliformiat bezw. -acetat (C., *C. r.* **132**, 413; *Bl.* [3] **25**, 378). — Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, Goldchlorwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure geben unlösliche Salze (B., *C.* **1898** II, 1050). Salze mit aliphatischen Säuren: C., *C. r.* **132**, 413; *Bl.* [3] **25**, 378.

Diphenylcarbodiazon-dibromid $C_{13}H_{10}ON_4Br_2$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 283. — *B.* Man versetzt Diphenylcarbodiazon mit überschüssigem Brom und dampft den Überschuß auf dem Wasserbad ab (CAZENEUVE, *C. r.* **132**,

414; *Bl.* [3] **25**, 378). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wird gegen 60° schwarz und schmilzt dann unter Zersetzung (C.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser (C.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge N.N′-Diphenyl-C-oxy-formazan (C.).

1-o-Tolyl-tetrazolon-(5)-o-tolylimid bezw. **1-o-Tolyl-5-o-toluidino-tetrazol** $C_{15}H_{15}N_5$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{---}NH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\text{===}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus N″-Amino-N.N′-di-o-tolyl-guanidin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1071). — Nadeln. F: 152°.

1-p-Tolyl-tetrazolon-(5)-p-tolylimid bezw. **1-p-Tolyl-5-p-toluidino-tetrazol** $C_{15}H_{15}N_5$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{---}NH \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\text{===}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BUSCH, BAUER, *B.* **33**, 1073). — Nadeln. F: 207°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol und Chloroform.

Tetrazolon-(5)-oxim-carbonsäure-(2)-amid $C_2H_4O_2N_6$ = $\begin{matrix} HO\cdot N:C\text{------}N \\ HN\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$. Vgl. hierzu 5-Nitroso-$\Delta^4$-tetrazolin-carbonsäure-(2)-amid $\begin{matrix} ON\cdot C\text{======}N \\ HN\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH \end{matrix}$, S. 346.

Tetrazolthion bezw. **5-Mercapto-tetrazol** CH_2N_4S = $\begin{matrix} SC\text{---}NH \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HS\cdot C\text{===}N \\ HN\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 5-Methylmercapto-tetrazol (S. 393) mit konz. Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und Eisessig (FREUND, PARADIES, *B.* **34**, 3117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Methanol, Alkohol, Essigester und Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung Tetrazol-sulfonsäure-(5). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,12) bildet sich Tetrazol. — $NaCHN_4S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther); Krystalle mit $1,5H_2O$ (aus Wasser), alkoholhaltige Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und starkem Alkohol, ziemlich schwer in absol. Alkohol. Reagiert sauer.

1-Phenyl-tetrazolthion-(5) bezw. **1-Phenyl-5-mercapto-tetrazol** $C_7H_6N_4S$ = $\begin{matrix} SC\text{---}NH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HS\cdot C\text{===}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:N \end{matrix}$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus Thiocarbanilsäureazid (Bd. XII, S. 414) beim Behandeln mit alkoholisch-ammoniakalischer Silber-Lösung, beim Erwärmen mit Natronlauge auf 50—60° oder besser beim Kochen mit Soda-Lösung (FREUND, HEMPEL, *B.* **28**, 78; vgl. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I [1914], 670). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 147—150°; sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und kaltem Äther, ziemlich leicht in siedendem Wasser; leicht löslich in kaltem Ammoniak, Soda-Lösung und Alkalilaugen (F., H.). — Liefert beim Kochen mit 2 Mol Chromsäureanhydrid und Eisessig 1-Phenyl-tetrazol (F., PARADIES, *B.* **34**, 3120). Gibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung 1-Phenyl-tetrazol-sulfonsäure-(5) und 1-Phenyl-tetrazolon-(5) (F., H.). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure, beim Behandeln mit salpetriger Säure, mit heißer Ferrichlorid-Lösung oder Wasserstoffperoxyd entsteht Bis-[1-phenyl-tetrazolyl-(5)]-disulfid (S. 394) (F., H.). Beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung oder beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid und wenig Äther auf 100° erhält man 1-Phenyl-5-methylmercapto-tetrazol (S. 394) (F., H.). — $AgC_7H_5N_4S$. Weißer Niederschlag (F., H.).

2-Phenyl-tetrazolthion-(5)-hydroxyphenylat-(3) bezw. **2.3-Diphenyl-5-mercapto-tetrazoliumhydroxyd** $C_{13}H_{12}ON_4S$ = $\begin{matrix} SC\text{------}N \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HS\cdot C\text{------}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$.

Betainartiges Anhydrid, Diphenylthiocarbodiazon $C_{13}H_{10}N_4S$ = $\begin{matrix} \bar{S}\cdot C\text{------}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{+}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 271. — *B.* Beim Erwärmen von N.N′-Diphenyl-C-mercapto-formazan (Bd. XVI, S. 26) mit Mangandioxydhydrat in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* **212**, 321). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol; unlöslich in Alkalilaugen (F., BE.). — Liefert bei schwachem Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge N.N′-Diphenyl-C-mercapto-formazan zurück (F., BE.).

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_4$.

1. **Oxo-tetrazolenin** CON_4 = $\begin{matrix}OC\text{—}N\\ N{:}N\cdot N\end{matrix}$.

[Carboxy-hydrazono]-tetrazolenin $C_2H_2O_2N_6$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot NH\cdot N{:}C\text{—}N\\ N{:}N\cdot N\end{matrix}$ bezw.

[Tetrazol-5-azo]-ameisensäure $C_2H_2O_2N_6$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot N{:}N\cdot C{=}N\\ HN\cdot N{:}N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HO_2C\cdot N{:}N\cdot C\text{—}N\\ N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. — $K_2C_2O_2N_6$. *B.* Durch Einw. von starker Kalilauge auf das Natriumsalz des nachfolgenden Amids unter Kühlung (THIELE, *A.* **303**, 73). Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbe Prismen. Liefert beim Erwärmen der wäßr. Lösung Tetrazol. Beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren entsteht Hydrazin.

Amid $C_2H_3ON_7$ = $CHN_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Oxydieren von Tetrazolon-semicarbazon in Kaliumcarbonat-Lösung mit Kaliumpermanganat unter Kühlung und Durchleiten von Kohlendioxyd (THIELE, *A.* **303**, 72). — $NaC_2H_2ON_7 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Orangefarbene, sehr zersetzliche Tafeln (aus Wasser). Beim Erwärmen mit Säuren entweichen 2 Mol Stickstoff.

[4-Dimethylamino-phenylhydrazono]-tetrazolenin $C_9H_{11}N_7$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C\text{—}N\\ N{:}N\cdot N\end{matrix}$. Vgl. hierzu Tetrazol-⟨5 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], Syst. No. 4184.

[2-Amino-naphthyl-(1)-hydrazono]-tetrazolenin $C_{11}H_9N_7$ = $\begin{matrix}H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot N{:}C\text{—}N\\ N{:}N\cdot N\end{matrix}$. Vgl. hierzu Tetrazol-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2), Syst. No. 4184.

Tetrazolinyliden-tetrazoleninyliden-hydrazin $C_2H_2N_{10}$ = $\begin{matrix}HN\text{—}C{:}N\cdot N{:}C\text{—}N\\ N{:}N\cdot NH \quad N{:}N\cdot N\end{matrix}$. Vgl. hierzu 5.5'-Azotetrazol, Syst No. 4184.

2. **5-Acetyl-tetrazol** $C_3H_4ON_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C{=}N\\ HN\cdot N{:}N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C\text{—}N\\ N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$.

2.3-Diphenyl-5-acetyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot CO\cdot C\text{—}N\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine kalte, mit alkoholischer Salzsäure versetzte Lösung von N.N'-Diphenylformazyl-methylketon (Bd. XVI, S. 28) in wenig Chloroform (WEDEKIND, *B.* **30**, 2997). — $2C_{15}H_{13}ON_4\cdot Cl + PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag. Wird bei 170° dunkel; F: 239° (Zers.). Löst sich in geschmolzenem Phenol; schwer löslich in allen anderen Lösungsmitteln.

3. **Oxo-Verbindung** $C_8H_{14}ON_4$ = $\begin{matrix}HC{:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\\ HC{:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\end{matrix}{>}CH\cdot CHO$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, vgl. Bd. IV, S. 252.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_4$.

1. **5-Oxo-1.5-dihydro-[pyrazolo-4'.3':3.4-pyrazol]**[1]**, [Pyrazolo-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)]**[1] $C_4H_4ON_4$ = $\begin{matrix}N\cdot NH\cdot C\text{—}CO\\ HC\text{—}C\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HN\cdot N{:}C\text{—}CO\\ HC{=}C\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$.

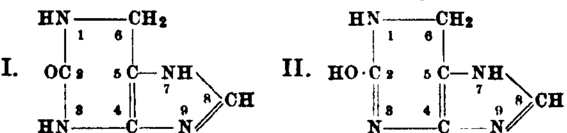
2-Methyl-1-phenyl-[pyrazolo-4'.3':3.4-pyrazolon-(5)] $C_{11}H_{10}ON_4$ = $\begin{matrix}N\cdot NH\cdot C\text{—}CO\\ HC\text{—}C\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HN\cdot N{:}C\text{—}CO\\ HC{=}C\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Diazoantipyrindimethylamin oder Diazoantipyrindiäthylamin (Bd. XXV, S. 568) beim Erhitzen auf 130°

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

bis 140° oder beim Kochen mit Xylol (STOLZ, *B.* 41, 3853). — Fast farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure und in verd. Natronlauge.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot N_2C_3H<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CH_3)}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (STOLZ, *B.* 41, 3854). — Fast farblose Kryställchen (aus Eisessig). F: 202—203°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. 2-Oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin bezw. **2-Oxy-1.6-dihydro-purin** $C_5H_6ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Desoxyxanthin**. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Xanthin (S. 447) in 75%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei höchstens 12° (TAFEL, ACH, *B.* 34, 1166). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser) oder wasserfreies Krystallpulver (aus übersättigter wäßriger Lösung). Wird oberhalb 250° braun und zersetzt sich, ohne zu schmelzen; löslich in ca. 245 Tln. siedendem Alkohol und in ca. 7—10 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure, löslich in Natronlauge, Barytwasser und überschüssiger Soda-Lösung; reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch (T., A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der sauren Dissoziation k_s in wäßr. Lösung bei 25°: 3×10^{-12} (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch das Natriumsalz) (T., DODT, *B.* 40, 3759). — Reduziert in der Kälte Kaliumpermanganat-Lösung, ammoniakalische Silber-Lösung und Bleidioxyd in essigsaurer Lösung und entfärbt Brom-Lösung (T., A.). Die alkal. Lösungen werden an der Luft rasch dunkel (T., A.). Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure 4-Aminomethyl-imidazolon-(5) (T., R. MAYER, *B.* 41, 2548, 2551). Spaltung durch Bariumhydroxyd: T., M., *B.* 41, 2555. — Sulfat. Nadeln (T., A.). — Nitrat. Krystallpulver (T., A.). — Pikrat $C_5H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Löslich in ca. 160 Tln. siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung (T., A.).



2-Imino-1.2.3.6-tetrahydro-purin bezw. **2-Amino-1.6-dihydro-purin** $C_5H_7N_5$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Desoxyguanin**. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Guanin (S. 449) in 60%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 16—20° (TAFEL, ACH, *B.* 34, 1171). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird bei 200° dunkel; F: 204° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch gegen Curcuma. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft braun. Liefert beim Behandeln mit Silbersulfat in siedendem Wasser, mit Bleidioxyd in Eisessig oder besser mit Brom in Eisessig 2-Amino-purin (S. 414). — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelbraunrote Färbung. — $C_5H_7N_5 + HCl$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in 16,9 Tln. Wasser von 0° und in 1,4—1,5 Tln. siedendem Wasser; sehr schwer löslich in heißem Alkohol. — $2C_5H_7N_5 + H_2SO_4 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Wird in wasserfreiem Zustand bei 255° dunkel; F: ca. 267° (Zers.). Löslich in 15—16 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol. — $C_5H_7N_5 + H_2SO_4$. Gelbliche Prismen. Löslich in 3 Tln. siedendem Wasser, noch leichter löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure. — Chloroplatinat. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_5H_7N_5 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Löslich in 200—250 Tln. siedendem Wasser. — Acetat $C_5H_7N_5 + C_2H_4O_2$. Säulen oder Platten (aus Wasser). Wird bei 217° dunkel; F: 222° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft rasch braun.

III. HN—CH₂ / HN:C C—NH >CH / HN—C—N // IV. HN—CH₂ / H₂N·C C—NH >CH / N—C—N //

3-Methyl-desoxyxanthin $C_6H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Methyl-xanthin in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 10—14° (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* 33, 3370). — Prismen oder Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich wasserfrei bei 210—220°; löslich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser und in ca. 135 Tln. Wasser bei 20°; löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen, schwer in Ammoniak; die wäßr. Lösung reagiert neutral gegen Lackmus (T., W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der sauren Dissoziation k_s in wäßr. Lösung bei 25°: $7,9\times 10^{-12}$ (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch das Natriumsalz) (T., DODT, *B.* 40, 3759). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte (T., W.). Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig 3-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin (T., W.). Spaltung durch

HN—CH₂ / OC C—NH >CH / CH₃·N—C—N //

Bariumhydroxyd: T., R. MAYER, *B.* **41**, 2555. — $2C_6H_8ON_4 + H_2SO_4$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (T., W.). — $C_6H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich oberhalb 200° (T., W.). Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser.

7-Methyl-desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin $C_6H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Heteroxanthin in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 10° (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3374; vgl. T., R. MAYER, *B.* **41**, 2549 Anm.). — Prismen und Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 260—264°; schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Äther und Benzol; löslich in ca. 11 Tln. siedendem Wasser und in 257 Tln. Wasser von 18°; leicht löslich in verd. Mineralsäuren, löslich in verd. Alkalilaugen; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, gegen Curcuma neutral (T., W.). — Liefert beim Behandeln mit Bleidioxyd in Eisessig oder mit Brom in Eisessig 7-Methyl-2-oxy-purin (S. 414) (T., W.). Gibt beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure 1-Methyl-5-aminomethyl-imidazolon-(4) (T., M.). Spaltung durch Bariumhydroxyd: T., M., *B.* **41**, 2555. — $C_6H_8ON_4 + HCl$. Wurde nicht rein erhalten. Prismen. Leicht löslich in Wasser (T., W.). — $2C_6H_8ON_4 + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (T., W.). — Pikrat $C_6H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in ca. 95 Tln. siedendem Wasser (T., W.).

HN—CH₂ / OC C—N(CH₃) >CH / HN—C——N

1.3-Dimethyl-desoxyxanthin, Desoxytheophyllin $C_7H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Theophyllin in 30%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei Zimmertemperatur (TAFEL, DODT, *B.* **40**, 3753). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung ist sehr hygroskopisch (T., D.). Färbt sich im evakuierten Röhrchen gegen 200° dunkelgelb und schmilzt zwischen 215° und 225°; schwer löslich in Essigester; löslich in ca. 15 Tln. siedendem Wasser und in ca. 4,5 Tln. siedendem Alkohol; löslich in verd. Mineralsäuren, Alkalilaugen und Ammoniak (T., D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der sauren Dissoziation k_s in wäßr. Lösung bei 25°: $5{,}6 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch das Natriumsalz) (T., D., *B.* **40**, 3759). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sehr schwach alkalisch (T., D.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft oberflächlich gelb (T., D.). Beim Behandeln mit Brom in Eisessig entsteht Bromdesoxytheophyllin (S. 415) (T., D.). Spaltung durch Bariumhydroxyd: T., R. MAYER, *B.* **41**, 2555. — $C_7H_{10}ON_4 + HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser (T., D.). — Chloroplatinat. Braungelbe Spieße (T., D.). — Pikrat $C_7H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (T., D.).

CH₃·N—CH₂ / OC C—NH >CH / CH₃·N—C——N

1.7-Dimethyl-desoxyxanthin, Desoxyparaxanthin $C_7H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Paraxanthin in 30%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei Zimmertemperatur (TAFEL, DODT, *B.* **40**, 3755). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich bei 200° und zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen (T., D.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in ca. 35 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer oder unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Ligroin, Alkohol, Äther, Essigester und Benzol; leicht löslich in verd. Mineralsäuren, sehr schwer in verd. Alkalilaugen (T., D.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral (T., D.). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Eisessig Bromdesoxyparaxanthin (S. 415) (T., D.). Gibt beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure 1-Methyl-5-methylaminomethyl-imidazolon-(4) (T., R. MAYER, *B.* **41**, 2551). Spaltung durch Bariumhydroxyd: T., M. — $C_7H_{10}ON_4 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (T., D.). — $C_7H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallpulver. Löslich in ca. 300 Tln. siedendem Wasser und ca. 600 Tln. siedendem Alkohol (T., D.).

CH₃·N—CH₂ / OC C—N(CH₃) >CH / HN—C——N

3.7-Dimethyl-desoxyxanthin, Desoxytheobromin $C_7H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Theobromin in 50%iger Schwefelsäure bei 20° an einer Bleikathode (TAFEL, *B.* **32**, 3195; vgl. T., FRANKLAND, *B.* **42**, 3140 Anm. 1; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 108577; *C.* **1900** I, 1175; *Frdl.* **5**, 862). — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser), wasserfreie Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt wasserfrei im evakuierten Röhrchen bei 215° (Zers.); löslich in weniger als 1 Tl. siedendem Wasser, löslich in 132 Tln. Wasser von 19°; die wasserhaltige Verbindung löst sich in weniger als 2 Tln. siedendem Alkohol, ist schwer löslich in warmem Essigester und Chloroform; die wasserfreie Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in heißem Alkohol, schwer in warmem Benzol und Essigester (T.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, löslich in Alkalilaugen (T.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (T.). — Reduziert wäßr. Kalium-

HN—CH₂ / OC C—N(CH₃) >CH / CH₃·N—C——N

permanganat-Lösung, warme ammoniakalische Kupfer-Lösung, ammoniakalische Silber-Lösung und Silberacetat-Lösung, nicht aber siedende FEHLINGsche Lösung (T.). Liefert beim Oxydieren mit heißer überschüssiger Silberacetat-Lösung oder mit Bleidioxyd in Eisessig unter Kühlung 3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin (S. 415), beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser das Hydrobromid dieser Verbindung (T.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser Ameisensäure und β-Amino-α-methylamino-propionsäure (T., FR., *B.* **42**, 3140; vgl. a. T., R. MAYER, *B.* **41**, 2555). — Schwach saure Lösungen färben sich an der Luft rötlich (T.). Die Lösung in heißer 50%iger Schwefelsäure ist goldgelb (T.). Liefert beim Oxydieren mit Kaliumchlorat und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad ein Produkt, das beim Versetzen mit Ammoniak die Murexid-Reaktion gibt (T.). Desoxytheobromin gibt in wäßr. Lösung noch bei einer Verdünnung 1:20000 mit Kaliumwismutjodid einen ziegelroten Niederschlag (T.). — $C_7H_{10}ON_4+HCl$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol (T.). — $C_7H_{10}ON_4+HgCl_2$. Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen 120° und 150°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (T.). — Pikrat $C_7H_{10}ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 205°; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (T.). Löslich in 600 Tln. siedendem Wasser.

1.3.7-Trimethyl-desoxyxanthin, Desoxykaffein $C_8H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Kaffein in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 18° (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 75, 3209; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108577; *C.* **1900** I, 1175; *Frdl.* **5**, 862; vgl. a.T., SCHMITZ, *Z. El. Ch.* **8**, 283). Entsteht neben Kaffein und anderen Produkten beim Erhitzen von 6-Oxy-desoxykaffein (S. 416) auf 180° (BAI., T., *B.* **32**, 3219). — Nadeln mit $1H_2O$ und wasserfreie körnige Krystalle (aus Essigester) (BAI., T., *B.* **32**, 76); Krystalle (aus absol. Alkohol) (T., FRANKLAND, *B.* **42**, 3144 Anm.). Schmilzt wasserhaltig bei 118°, wasserfrei bei 147—148° (unkorr.); Kp_{15-16}: 245° bis 248°; sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Aceton und Wasser; die wasserfreie Verbindung löst sich in etwas weniger als 10 Tln., die wasserhaltige in etwas mehr als 10 Tln. siedendem Essigester; die wäßr. Lösung reagiert neutral (BAI., T., *B.* **32**, 75, 76). — Reduziert warme Silbernitrat-Lösung (BAI., T., *B.* **32**, 3210) und siedende ammoniakalische Kupfer-Lösung, nicht aber FEHLINGsche Lösung (BAI., T., *B.* **32**, 76). Entfärbt etwas mehr als 2 Mol Kaliumpermanganat-Lösung (BAI., T., *B.* **32**, 3215). Liefert beim Behandeln mit Bleidioxyd in Eisessig das Acetat des 6-Oxy-desoxykaffeins (S. 416) (BAI., T., *B.* **32**, 3216). Wird durch konz. Salpetersäure heftig oxydiert (BAI., T., *B.* **32**, 76; vgl. BAI., T., *B.* **32**, 3210 Anm.). Entfärbt Bromwasser; beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform, Eisessig oder absol. Alkohol + Äther entsteht „Bromdesoxykaffein" (S. 416) (BAI., T., *B.* **32**, 3214). Desoxykaffein liefert beim Erwärmen mit Barytwasser auf 80° α.β-Bis-methylamino-propionsäure (T., FR., *B.* **42**, 3144; vgl. a. BAI., T., *B.* **32**, 3212; T., R. MAYER, *B.* **41**, 2555). Beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 110° oder beim Kochen mit konz. Salzsäure tritt Zersetzung ein (T., M., *B.* **41**, 2551). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid ein vermutlich nicht einheitliches Jodmethylat (Prismen; sintert unterhalb 100°, schmilzt völlig bei 165° und zersetzt sich bei 180°) (BAI., T., *B.* **32**, 3212). — Physiologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556. — Desoxykaffein gibt beim Kochen mit Kaliumchlorat und verd. Salzsäure, Eindampfen des Reaktionsgemisches und Versetzen des Rückstands mit Ammoniak eine violette Färbung (BAI., T., *B.* **32**, 76, 3210). Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure auf 100° eine rotbraune Färbung (BAI., T., *B.* **32**, 3210). Beim Versetzen mit Kaliumwismutjodid-Lösung entsteht ein zinnoberroter Niederschlag (BAI., T., *B.* **32**, 76). — $C_8H_{12}ON_4+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 185°; F: 220° (unkorr.; Zers.); löslich in 5,5 Tln. siedendem Alkohol (BAI., T., *B.* **32**, 3211); sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform (BAI., T., *B.* **32**, 77). — $C_8H_{12}ON_4+H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 195° rotbraun; F: 205—210° (Zers.); sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in ca. 30 Tln. siedendem Alkohol (BAI., T., *B.* **32**, 3211). — $C_8H_{12}ON_4+CuCl$. Farblose Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 230°; unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Wasser (BAI., T., *B.* **32**, 3211). — $C_8H_{12}ON_4+2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, leichter in warmem Methanol (BAI., T., *B.* **32**, 76). — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol (BAI., T., *B.* **32**, 77). — Pikrat $C_8H_{12}ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (unkorr.; Zers.); löslich in ca. 65 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (BAI., T., *B.* **32**, 77).

```
CH3·N—CH2
    |   |
   OC   C—N(CH3)\
    |   ||        >CH
CH3·N—C———————N/
```

5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$.

1. Oxo-Verbindungen $C_5H_4ON_4$.

1. *4'-Oxo-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-triazol]*[1]) $C_5H_4ON_4$ =
HC·NH·C—N⟩N bezw. HC·NH·C:N⟩NH bezw. weitere desmotrope Form.
HC·CO·C·NH HC·CO·C:N

1'-Anilino-2-phenyl-4'-oxo-1'.4'-dihydro-[pyridino-2'.3':4.5-triazol] $C_{17}H_{13}ON_5$ = HC·N(NH·C_6H_5)·C:N⟩N·C_6H_5 / HC——CO——C:N. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XVII, S. 558.

2. *2-Oxo-2.3-dihydro-purin* bezw. *2-Oxy-purin* $C_5H_4ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine salpetersaure

I. N=CH / OC C—NH⟩CH / HN—C——N

II. N=CH / HO·C C—NH⟩CH / N—C——N

Lösung von 2-Amino-purin (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1180). Entsteht vielleicht bei der Einw. verd. Salpetersäure auf das Silbersalz des Desoxyxanthins (S. 411) (T., A., *B.* **34**, 1167). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 122° wasserfrei. Löslich in 20—24 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol (T., A., *B.* **34**, 1180). Leicht löslich in Natronlauge, Ammoniak und Natriumcarbonat-Lösung; wird aus der nicht zu verd. Lösung in Natronlauge durch Essigsäure wieder ausgefällt (T., A., *B.* **34**, 1180). Die warme wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer (T., A., *B.* **34**, 1180). — Gibt beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Schütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Luft eine rote Färbung (T., A., *B.* **34**, 1180). — Salze: T., A., *B.* **34**, 1181. — Nitrat. Nadeln. — Silbersalz. Nadeln. Unlöslich in Ammoniak. — Bariumsalz. Nadeln.

2-Imino-2.3-dihydro-purin bezw. **2-Amino-purin** $C_5H_5N_5$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Isoadenin**. *B.* Aus Desoxyguanin (S. 411) beim Kochen

III. N=CH / HN:C C—NH⟩CH / HN—C——N

IV. N=CH / H_2N·C C—NH⟩CH / N—C——N

mit Silbersulfat in wäßr. Lösung, beim Behandeln seines Acetats mit Bleidioxyd in Eisessig oder besser mit Brom in Eisessig unter Eiskühlung (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1175). Aus 2.4-Diamino-5-formamino-pyrimidin beim Erhitzen auf 300° (ISAY, *B.* **39**, 264). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol; löst sich bei 100° in weniger als 3 Tln. Wasser, bei 18° in 120 Tln. Wasser (T., A.). Löslich in verd. Mineralsäuren, in verd. Alkalilaugen und in überschüssiger Soda-Lösung oder Ammoniak; wird aus der alkal. Lösung durch überschüssige Kohlensäure teilweise wieder ausgefällt (T., A.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus nur sehr schwach alkalisch (T., A.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung sofort beim Erwärmen oder auf Zusatz von Schwefelsäure (T., A.). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 2-Oxy-purin (T., A.). — Sulfat. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (T., A.). — Nitrat. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Salpetersäure (T., A.). — Chloroplatinat. Gelber, amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und heißer verdünnter Salzsäure, leichter in überschüssiger Platinchlorid-Lösung (T., A.). — Pikrat $C_5H_5N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (T., A.). Löslich in ca. 230 Tln. siedendem Wasser. — Oxalat. Körner oder Nadeln (aus Wasser) (T., A.).

3-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 3-Methyl-desoxyxanthin (S. 411) beim Behandeln mit Brom in Eisessig unter Kühlung (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3372). — Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — $2C_6H_6ON_4 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in 10—11 Tln. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_6H_6ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in ca. 90 Tln. siedendem Wasser.

N=CH / OC C—NH⟩CH / CH_3·N—C——N

7-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin (7-Methyl-2-oxy-purin) $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2-chlor-purin oder 7-Methyl-2-jod-purin beim Kochen mit 1n-Kalilauge (E. FISCHER, *B.* **31**, 2554, 2558). Aus Desoxyheteroxanthin (S. 412) beim Schütteln mit Bleidioxyd in Eisessig oder beim Behandeln mit Brom in Eisessig (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3376). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 120—130° wasserfrei (F.; T., W.). Sintert oberhalb 300° und schmilzt gegen 323° (unkorr.;

N=CH / OC C—N(CH_3)⟩CH / HN—C——N

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Zers.) (F.). Löslich in 11,5 Tln. siedendem Wasser (T., W.). — Liefert beim Schütteln mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 60—80° 3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin (S. 415) (T., *B.* **32**, 3205). — Hydrochlorid. Krystallinisch. Leicht löslich in verd. Salzsäure (F.). — Nitrat. Nadeln oder Prismen (aus verd. Salpetersäure). Sehr leicht löslich in heißer verdünnter Salpetersäure (F.). — Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — Chloroplatinat. Platten (F.).

7-Methyl-2-imino-2.3-dihydro-purin (7-Methyl-2-amino-purin) $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2-chlor-purin oder 7-Methyl-2-jod-purin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 145—150° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2555, 2557). — Nadeln (aus 80%/igem Alkohol oder Wasser). F: 283° (korr.). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol und siedendem Benzol. — Hydrochlorid. Blättchen. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure. — Nitrat. Prismen. Leicht löslich in heißer verdünnter Salpetersäure. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — Chloroplatinat. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

```
     N=CH
HN:C   C—N(CH3)\
HN—C———————N//   CH
```

9-Methyl-2-imino-2.3-dihydro-purin (9-Methyl-2-amino-purin) $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Methyl-2-chlor-purin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2570). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 247° (korr.). Destilliert bei höherer Temperatur unter sehr geringer Zersetzung. Sublimiert leicht. Löst sich in 2 Tln. siedendem Wasser und in 6—8 Tln. siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, heißem Chloroform und heißem Benzol. — Hydrochlorid. Blättchen (aus 20%/iger Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Oxalat. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

```
     N=CH
HN:C   C———N\\
HN—C—N(CH3)/   CH
```

3-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin-hydroxymethylat-(1) bezw. **1.3-Dimethyl-6-oxy-2-oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 1.3-Dimethyl-6-oxy-desoxyxanthin, 6-Oxy-desoxytheophyllin** $C_7H_{10}O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. Die Konstitution der Base entspricht wahrscheinlich der Formel II, die der Salze der Formel I (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 3207, 3208). — *B.* Das Bromid entsteht aus Desoxytheophyllin (S. 412) beim Behandeln mit 1 Mol Brom in kaltem Eisessig (T., DODT, *B.* **40**, 3754). Die freie Base erhält man aus dem Bromid durch Einw. von Natronlauge (T., D.). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in ca. 18 Tln. siedendem Essigester (T., D.). — Bromid, „Bromdesoxytheophyllin" $C_7H_9ON_4\cdot Br$. Krystalle (aus Methanol). Leicht löslich in Wasser, heißem Eisessig, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther, Aceton und Essigester (T., D.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer (T., D.).

```
    (HO)(CH3)N=CH                 CH3·N—CH(OH)
I.        OC   C—NH\          II.     OC   C—NH\
      CH3·N—C——N//  CH            CH3·N—C———N//  CH
```

7-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin-hydroxymethylat-(1) bezw. **1.7-Dimethyl-6-oxy-2-oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 1.7-Dimethyl-6-oxy-desoxyxanthin, 6-Oxy-desoxyparaxanthin** $C_7H_{10}O_2N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. Die Konstitution der Base entspricht wahrscheinlich der Formel II, die der Salze der Formel I (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 3207, 3208). — *B.* Das Bromid entsteht aus Desoxyparaxanthin (S. 412) beim Behandeln mit 1 Mol Brom in kaltem Eisessig (T., DODT, *B.* **40**, 3756). Die freie Base erhält man aus dem Bromid durch Einw. von Natronlauge (T., D.). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 230° (T., D.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol (T., D.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral, die alkoholische schwach alkalisch (T., D.). — Bromid, „Bromdesoxyparaxanthin" $C_7H_9ON_4\cdot Br$. Gelbliche Krystalle (aus Methanol + Äther oder aus Eisessig). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, leichter in heißem Methanol (T., D.). Die wäßr. Lösung zeigt stark saure Reaktion (T., D.).

```
     (HO)(CH3)N=CH                  CH3·N—CH(OH)
III.      OC   C—N(CH3)\       IV.     OC   C—N(CH3)\
          HN—C———N//   CH              HN—C———N//   CH
```

3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin $C_7H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Desoxytheobromin beim Erwärmen mit Silberacetat und Wasser auf dem Wasserbad, besser beim Schütteln mit Bleidioxyd in Eisessig oder beim Schütteln mit Brom in Eisessig unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (TAFEL, *B.* **32**, 3201). Aus 7-Methyl-2-oxy-purin beim Schütteln mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 60—80° (T., *B.* **32**, 3205). — Blättchen oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt

```
      N=CH
   OC   C—N(CH3)\
CH3·N—C———N//   CH
```

wasserfrei bei 256—257° (unkorr.) (T.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Essigester, sehr schwer in Benzol; löst sich wasserfrei in 22 Tln. siedendem Alkohol und in 60—70 Tln. siedendem Chloroform; sehr leicht löslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalilaugen (T.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (T.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte langsam, Bromwasser dagegen sofort (T.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° und folgeweisen Behandeln des Reaktionsprodukts mit wäßr. Silberacetat-Lösung und mit Alkalilauge 3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydro-purinhydroxymethylat-(1) (BAILLIE, T., *B.* **32**, 3219). — Gibt beim Eindampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure die Murexidreaktion (T.). Gibt mit Kaliumwismutjodid in wäßr. Lösung charakteristische, zinnoberrote Krystalle (T.). Gibt mit Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung eine rostgelbe Fällung (T.). — $C_7H_8ON_4 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). — $C_7H_8ON_4 + HBr + H_2O$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (T.). Löst sich wasserfrei in 4,5 Tln. siedendem Eisessig und sehr wenig in Alkohol. — $C_7H_8ON_4 + H_2SO_4$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol (T.). — $2C_7H_8ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen oder Tafeln. Löst sich bei 100° in ca. 34 Tln., bei 16,5° in 324 Tln. Wasser (T.). — Pikrat $C_7H_8ON_4 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (T.).

3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin-hydroxymethylat-(1) bezw. 1.3.7-Trimethyl-6-oxy-2-oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 1.3.7-Trimethyl-6-oxy-desoxyxanthin, 6-Oxy-desoxykaffein $C_8H_{12}O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. Die Konstitution der Base entspricht wahrscheinlich der Formel II, die der Salze der Formel I (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 3207, 3208).

I. (HO)(CH₃)N=CH, OC C—N(CH₃) >CH, CH₃·N—C———N

II. CH₃·N—CH(OH), OC C—N(CH₃) >CH, CH₃·N—C———N

— *B.* Das Bromid entsteht aus Desoxykaffein beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform, Eisessig oder absol. Alkohol + Äther (B., T., *B.* **32**, 3214). Das Acetat bildet sich beim Schütteln von Desoxykaffein in Eisessig mit Bleidioxyd (B., T., *B.* **32**, 3216). Das Jodid erhält man aus 3.7-Dimethyl-2-oxy-purin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (B., T., *B.* **32**, 3219). Die freie Base entsteht beim Behandeln der Salze mit Alkalilaugen unter Kühlung (B., T., *B.* **32**, 3216). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 167° (unkorr.; Zers.). Löslich in 12 Tln. Wasser von 20°, in $^1/_5$ Tl. Wasser von 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, Essigester und Aceton, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Reagiert in wäßr. Lösung gegen Lackmus stark, gegen Curcuma sehr schwach, gegen Phenolphthalein gar nicht alkalisch. — Liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 180° Desoxykaffein und Kaffein. Entfärbt Kaliumpermanganat selbst in sehr verdünnter wäßriger Lösung bei 0° sehr rasch. Verbindet sich in trocknem Zustand nicht mit Kohlendioxyd. Liefert beim Erhitzen mit Bleidioxyd in Eisessig eine fuchsinrote Färbung. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung einen rotgelben Niederschlag. — Chlorid $C_8H_{11}ON_4 \cdot Cl$. Spieße. Zersetzt sich gegen 225°. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert in wäßr. Lösung gegen Lackmus schwach sauer, gegen Methylorange neutral. — Bromid, „Bromdesoxykaffein" $C_8H_{11}ON_4 \cdot Br$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Läßt sich mit Barytwasser und Phenolphthalein titrieren. — Chloroaurat. Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_8H_{11}ON_4 \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 256—257°. Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser.

3. ***6-Oxo-1.6-dihydro-purin*** bezw. ***6-Oxy-purin*** $C_5H_4ON_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, ***Hypoxanthin***, Sarkin.

III. HN[1]—[6]CO, HC[2] [5]C—NH[7] >[8]CH, N[3]—[4]C—N[9]

IV. N[1]=[6]C·OH, HC[2] [5]C—NH[7] >[8]CH, N[3]—[4]C—N[9]

Literatur: E. FISCHER, *B.* **32**, 435; Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]; HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924]; E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der Physiologischen Chemie, 5. Aufl., Teil I [Berlin-Wien 1923], S. 647, 670; C. BRAHM, J. SCHMID in E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 1034; A. FODOR, ebenda Bd. IX [Berlin 1915], S. 277; STEUDEL, WINTERSTEIN, THANNHAUSER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 8 [Berlin-Wien 1922], S. 46 ff.; A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 580; H. STEUDEL, O. FLÖSSNER, ebenda Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 235; C. NEUBERG, Der Harn, Teil I [Berlin 1911], S. 698; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., Teil II [Wiesbaden 1913]; P. A. LEVENE und L. W. BASS, Nucleic acids [New York 1931], S. 97.

Geschichtliches; Konstitution.

Wurde 1850 von SCHERER (*A.* **73**, 328) in der Rindermilz entdeckt und als Hypoxanthin bezeichnet. STRECKER, der 1857 denselben Stoff aus dem wäßr. Extrakt von Fleisch isolierte, kennzeichnete ihn genauer und nannte ihn Sarkin (*A.* **102**, 204; **108**, 129). Die Aufklärung der Konstitution des Hypoxanthins und seine Synthese erfolgte durch E. FISCHER (*B.* **30**, 555, 2228).

Vorkommen und Bildung.

Bei den nachstehenden Angaben über das Vorkommen läßt sich zwischen ursprünglich vorhandenem und erst im Lauf der Aufarbeitung entstandenem Hypoxanthin nicht streng unterscheiden. Meist dürfte das Hypoxanthin sekundär entstanden sein. Unter anderem ist zu berücksichtigen, daß die zum Nachweis des Hypoxanthins häufig angewandte Methode der Behandlung des Silbersalzes mit Salpetersäure das primäre Vorkommen von Hypoxanthin vortäuschen kann, da nach KRÜGER (*H.* **21**, 274, 282) die rohe Silberverbindung des Adenins bei Einw. von Salpetersäure Hypoxanthin liefert; auch aus den Nucleinsäuren, die Adenin im Molekül gebunden enthalten, kann bei längerem Kochen mit Mineralsäuren Hypoxanthin entstehen (STEUDEL, *H.* **49**, 406). Vor allem wird aber stets mit der Möglichkeit einer Desaminierung der Nucleotide bezw. Nucleinsäuren durch die Nucleinaminasen zu rechnen sein; vgl. z. B. G. SCHMIDT, *H.* **179** [1928], 243; **208** [1932], 226; PARNAS, *Bio. Z.* **206** [1928], 16, 22; STEUDEL, *H.* **211** [1932], 253; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. Bd. I [den Haag 1936], S. 531 ff., 556 ff. Von hypoxanthinhaltigen Nucleinsäuren ist nur die Inosinsäure des Muskelextrakts bekannt.

Hypoxanthin findet sich in der Hefe (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **21**, 208, 210; *J.* **1874**, 952; KOSSEL, *H.* **3**, 291; **4**, 292; **5**, 270; **6**, 426; SCHINDLER, *H.* **13**, 443; SCHITTENHELM, SCHRÖTER, *H.* **39**, 206; MICKO, *Z. Nahr.-Genußm.* **7**, 268; *C.* **1904** I, 1166). Im Tee-Extrakt (BAGINSKI, *H.* **8**, 396).

In den Sporen von Lycopodium (KOSSEL, *H.* **5**, 270), in den Bambusschößlingen (KOZAI, zitiert bei TOTANI, *H.* **62**, 113), in der Weizenkleie (KOSS., *H.* **5**, 271), in Gerstenkeimlingen (SALOMON, *J.* **1881**, 1012; *B.* **14**, 2696), in den Samen des schwarzen Senfs (Sinapis nigra L.) (KOSS., *H.* **5**, 270), im Saft der Zuckerrübe (Beta vulgaris L. var. Rapa) (v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2647; BRESLER, *H.* **41**, 540), in der Rinde und den jungen Trieben der Platane (Platanus orientalis L.) (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* **9**, 440), in Lupinenkeimlingen (Lupinus luteus L.) (SALOM.), in jungen Blättern des Rotklees, in jungen Wicken und in jungen Kartoffelknollen (SCHU., BO.). Über weiteres Vorkommen im Pflanzenreich vgl. FR. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl., Bd. II u. III [Jena 1925]; C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I u. II [Jena 1929—1931].

In Ameisenlarven (KOSSEL, *H.* **5**, 269). In der Leber und der Laichdrüse der Molluske Sycotypus canaliculatus (MENDEL, WELLS, *Am. J. Physiol.* **24**, 172). In den überwinterten Eiern des Seidenspinners (Bombyx mori L.) (TICHOMIROFF, *H.* **9**, 530). Im Sperma des Karpfens (SCHINDLER, *H.* **13**, 436), im Lachssperma (PICCARD, *B.* **7**, 1716; INOKO, *H.* **18**, 542), in der Heringslake (ISAAC, *B. Ph. P.* **5**, 502). In der Leber und den Muskeln der Netzschlange (Python reticularis) (LYMAN, *J. biol. Chem.* **5**, 126). In der Leber und den Muskeln der Taube (DEMANT, *H.* **3**, 386; KOSSEL, *H.* **7**, 19, 20, 21) und des Huhns (KOSS., *H.* **7**, 12, 19, 21). Im bebrüteten Hühnerei (KOSSEL, *H.* **10**, 250; MEN., LEAVENWORTH, *Am. J. Physiol.* **21**, 80). In Muskeln, Nieren, Leber und Milz des Hundes (SALOMON, *Arch. f. Physiol.* **1881**, 362; *B.* **14**, 2696; KOSS., *H.* **5**, 270; BURIAN, *H.* **43**, 541; LEONARD, JONES, *J. biol. Chem.* **6**, 459). In den Muskeln des Kaninchens und Schweins (LEO., JO., *J. biol. Chem.* **6**, 460). Im Fleisch des Hasen (STRECKER, *A.* **108**, 137). Im Sperma des Ebers (IN., *H.* **18**, 542). In der Schweinemilz (SCHITTENHELM, *H.* **46**, 358; JO., AUSTRIAN, *J. biol. Chem.* **3**, 8). Im Sperma und den Hoden des Stiers (IN., *H.* **18**, 542; SCHIN., *H.* **13**, 436); in der Nebenniere des Rindes (OKERBLOM, *H.* **28**, 63; JONES, *H.* **42**, 48; vgl. HOLM, *J. pr.* [1] **100**, 151); im Rinderpankreas (SALOMON, *H.* **2**, 73; *Arch. f. Physiol.* **1877**, 473; BAGINSKI, *H.* **8**, 396; SCHENCK, *H.* **43**, 408); in der Rindermilz (SCHERER, *A.* **73**, 329; KOSS., *H.* **10**, 263); in der Kuhmilch (SCHMIDT-MÜLHEIM, *Pflügers Arch. Physiol.* **30**, 383; BURIAN, SCHUR, *H.* **23**, 60). Im Rindermuskel (STÄDELER, *A.* **116**, 105; NEUBAUER, *Fr.* **6**, 33; MICKO, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6** [1903], 785; LEO., JO., *J. biol. Chem.* **6**, 458). In der Thymusdrüse des Kalbes (SCHIN., *H.* **13**, 436); im Kalbsknochenmark (HEYMANN, *Pflügers Arch. Physiol.* **6**, 188). In Muskeln, Leber und Lunge des Pferdes (STR., *A.* **108**, 137; SCHE., *A.* **112**, 263; KOSS., *H.* **6**, 427; **7**, 19; SIEBER, DZIERZGOWSKI, *H.* **62**, 260). — Findet sich beim Menschen: im Knochenmark (HEYMANN, *Pflügers Arch. Physiol.* **6**, 185; SALOMON, *H.* **2**, 72; *Arch. f. Physiol.* **1877**, 473), im Gehirn (KOSS., *H.* **5**, 270), im Herzmuskel (SCHERER, *A.* **73**, 334; KOSS., *H.* **5**, 270; **7**, 19), in den peripheren Muskeln (KOSS., *H.* **5**, 270; **7**, 19), in der Thymusdrüse (SCHE., *A.* **112**, 261), in der Milz (SCHE., *A.* **73**, 334; SALOMON, *H.* **2**, 72; *Arch. f. Physiol.* **1877**, 473; KOSS., *H.* **5**, 270; STADTHAGEN, *Virchows Arch.* **109**, 397, 401), in der Leber (SALOMON, *H.* **2**, 73; *Arch.*

f. Physiol. 1877, 473; STA., *Virchows Arch.* 109, 397, 401), in den Nieren (Koss., *H.* 5, 270), im Harn (SALOMON, *H.* 11, 410; KRÜGER, SALOMON, *H.* 24, 385); 10000 l Harn enthalten 8,50 g Hypoxanthin (KR., SALOMON, *H.* 26, 367); in den Faeces (WEINTRAUD, *Zbl. inn. Med.* 16 [1895], 435; KR., SCHITTENHELM, *H.* 35, 160; SCHITT., *H.* 39, 202; vgl. KR., SCHITT., *H.* 45, 25), im Leichenblut (SALOMON, *H.* 2, 73, 78; *Arch. f. Physiol.* 1877, 473; 1881, 361; SCHE., *Verh. d. Phys.-Med. Ges. in Würzburg* 2, 324; *Fr.* 1, 506; SALKOWSKI, *Virchows Arch.* 50, 206). — Hypoxanthin entsteht aus Thymusnucleinsäure durch enzymatische Spaltung mit Schweinemilzferment (JONES, AUSTRIAN, *J. biol. Chem.* 3, 6, 9) oder durch hydrolytische Spaltung mit Mineralsäuren (Jo., Au.; vgl. STEUDEL, *H.* 42, 165; 48, 428; 49, 406). LEVENE (*H.* 32, 544; 45, 373) konnte in Übereinstimmung mit der heutigen Auffassung bei der Hydrolyse verschiedener tierischer Nucleinsäuren kein Hypoxanthin isolieren. Hypoxanthin entsteht aus Hefenucleinsäure durch Einw. von Fäulnisbakterien (SCHITTENHELM, SCHRÖTER, *H.* 41, 290). Hypoxanthin entsteht ferner aus Adenin durch Enzymwirkung[1]); z. B. durch faulenden Pankreasextrakt unter Luftabschluß (SCHINDLER, *H.* 13, 441), durch Fäulnisbakterien (SCHITTENHELM, SCHRÖTER, *H.* 39, 207), durch Schweinemilzferment (Jo., WINTERNITZ, *H.* 44, 3; Jo., *H.* 45, 89; SCHITT., *H.* 46, 365), durch Kaninchenleberextrakt (SCHITT., SCHMID, *H*, 50, 34), durch Darm-, Lungen- oder Nierenextrakt des Menschen (SCHITT., *H.* 63, 263, 267, 268). Weitere Angaben über die Entstehung von Hypoxanthin aus biologischem Material und im Nucleinstoffwechsel finden sich in der oben genannten Sammelliteratur.

Aus Adenin durch Einw. von salpetriger Säure (KOSSEL, *B.* 18, 1928; *H.* 10, 258; KRÜGER, *H.* 18, 444). Aus 2.8-Dichlor-6-oxy-purin oder 2.8-Dichlor-6-äthoxy-purin durch Schütteln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid oder gelbem Phosphor bei Zimmertemperatur und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 30, 2228, 2234; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 97673; *C.* 1898 II, 693; *Frdl.* 5, 842). Aus 2-Thio-xanthin beim Erwärmen mit 25%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad (TRAUBE, *A.* 331, 78). Aus 2-Mercapto-adenin beim Behandeln mit Salpetersäure (TR., *A.* 331, 69, 86). Aus Inosin (Syst. No. 4750 C) durch Kochen mit 0,1n-Schwefelsäure (HAISER, WENZEL, *M.* 29, 173). Aus Inosinsäure (Syst. No. 4750 C) durch Kochen in wäßr. Lösung oder beim Kochen mit Zinn und Salzsäure (HAISER, *M.* 16, 201, 204).

Physikalische Eigenschaften.

Krystallisiert aus Wasser in wasserfreien Oktaedern oder in unbeständigen wasserhaltigen Nadeln (MICKO, *Z. Nahr.-Genußm.* 8, 234; vgl. STEUDEL, *H.* 236, 228). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen (STRECKER, *A.* 102, 205; 108, 131). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 583,57 kcal/Mol (BERTHELOT, *C. r.* 130, 368). Löst sich bei 19° in 1415 Tln., bei 23° in 1370 Tln. und bei 100° in 69,5 Tln. Wasser (E. FISCHER, *B.* 30, 2229). Löslich in 900 Tln. siedendem Alkohol (STRECKER, *A.* 102, 205; 108, 131). 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 17° 0,027 Tle. (STUTZER, *Fr.* 31, 503). Leicht löslich in verd. Salzsäure, konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure, löslich in verd. Ammoniak und Alkalilaugen; wird aus der alkal. Lösung beim Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt (STR., *A.* 102, 205; 108, 131; SCHERER, *A.* 112, 267). Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung im Ultraviolett: DHÉRÉ, *C. r.* 141, 720. Einfluß von Hypoxanthin auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 337.

Chemisches Verhalten.

Hypoxanthin entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam (E. FISCHER, *B.* 30, 2230). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 120—150° das Perbromid des 2(oder 8)-Brom-hypoxanthins (KRÜGER, *B.* 26, 1919; *H.* 18, 449). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° erhält man Kohlendioxyd, Ammoniak und wenig Ameisensäure (KOSSEL, *H.* 6, 429). Wird beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 200° zersetzt, dabei entstehen Ammoniak und Blausäure (Koss., *H.* 6, 429). Erhitzen mit 1n-Kalilauge bewirkt teilweise Zersetzung (E. FISCHER, *B.* 31, 3269). Liefert beim Kochen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge die Natriumjodid-Verbindung des 1.7-Dimethyl-hypoxanthins (KR., *B.* 26, 1921; *H.* 18, 436). Liefert beim Kochen mit Isoamyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge Isoamylhypoxanthin $C_{10}H_{14}ON_4$ [Blättchen (aus Wasser); leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser] und wenig krystallisiertes Diisoamylhypoxanthin $C_{15}H_{24}ON_4$ (KRÜGER, *H.* 18, 443). Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-oxy-purin] (Syst. No. 4139) (BURIAN, *B.* 37, 705; vgl. H. FISCHER, *H.* 60, 69; FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115 [1919], 217).

---

[1]) Vgl. dagegen die bei Adenin (S. 421 Anm. 1) zitierte neuere Literatur.

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Zur enzymatischen Oxydation von Hypoxanthin zu Xanthin und Harnsäure vgl. SPITZER, *Pflügers Arch. Physiol.* **76**, 197, 199; WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 396; SCHITTENHELM, *H.* **43**, 231; JONES, WINTERNITZ, *H.* **44**, 3; JONES, AUSTRIAN, *J. biol. Chem.* **3**, 5; vgl. a. HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, l. c., S. 641; ABDERHALDEN, Lehrb. d. physiol. Chemie, 5. Aufl., I. Teil, S. 677. Bei Verfütterung von Hypoxanthin an Hühner erfolgt Mehrausscheidung an Harnsäure (MINKOWSKI, *Ar. Pth.* **23**, 148; v. MACH, *Ar. Pth.* **24**, 393). Über Ablagerungen in der Niere bei Injektion von Hypoxanthin in die Blutbahn des Kaninchens vgl. EBSTEIN, BENDIX, *Virchows Arch.* **178**, 469; *C.* **1905** I, 110. Umwandlung in Harnsäure im Organismus des Kaninchens: BURIAN, SCHUR, *Pflügers Arch. Physiol.* **87**, 325. Wird im Hundeorganismus in Harnsäure und Allantoin umgewandelt (MIN., *Ar. Pth.* **41**, 404; BU., SCHUR, *Pflügers Arch. Physiol.* **87**, 294; vgl. BAGINSKI, *H.* **8**, 399). Verabreichung von Hypoxanthin an Menschen bewirkt beträchtliche Steigerung der Harnsäure-Ausscheidung (MIN., *Ar. Pth.* **41**, 406; BU., SCHUR, *Pflügers Arch. Physiol.* **80**, 315; KRÜGER, SCHMID, *H.* **34**, 554; BRUGSCH, SCHITTENHELM, *Z. exp. Path. Ther.* **5**, 218). — Physiologische Wirkung beim Frosch: KOBERT, *Ar. Pth.* **15**, 61; SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2552; beim Kaninchen: HALL, *Virchows Arch.* **174**, 360.

Nachweis und Bestimmung.

Gibt mit Salpetersäure beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen farblosen Rückstand, der sich bei Zusatz von Alkalilauge schwach gelblich färbt; die Färbung schlägt beim Erwärmen in Violett um (SALKOWSKI, *Virchows Arch.* **50**, 186). Gibt nach $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbad vorübergehende Purpurfärbung; die filtrierte und mit Natronlauge übersättigte Lösung zeigt beim Schütteln eine rubinrote Färbung, die allmählich in Braunrot übergeht (KOSSEL, *H.* **12**, 252; E. FISCHER, *B.* **30**, 2230). — Zur quantitativen Bestimmung des Hypoxanthins benutzt man das Silbersalz $2Ag_2C_5H_2ON_4 + H_2O$ (s. u.) (BRUHNS, *H.* **14**, 544, 557; *B.* **23**, 227). Dem gleichen Zweck dient die farblose, schwer lösliche Cu(I)-Verbindung, die durch Kupfersulfat + $NaHSO_3$ gefällt wird; der schwefelsäurehaltige Niederschlag löst sich leicht in Mineralsäuren, langsam in heißer Essigsäure, ist unlöslich in Natronlauge und wird durch Natriumsulfid zersetzt (KRÜGER, *H.* **18**, 351; KR., WULFF, *H.* **20**, 185; vgl. DRECHSEL, *B.* **25**, 2454). Zur quantitativen Bestimmung des Hypoxanthins neben Adenin, Guanin und Xanthin mit Hilfe der Silberverbindung vgl. SCHINDLER, *H.* **13**, 432; Trennung von Harnsäure und Adenin über die Kupferverbindung: KRÜGER, *H.* **20**, 173. Quantitative Bestimmung im Fleisch: NEUBAUER, *Fr.* **6**, 41; MICKO, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6**, 782; in Organextrakten: BURIAN, HALL, *H.* **38**, 385; im Harn: KR., SALOMON, *H.* **26**, 373; KR., SCHMID, *H.* **45**, 1; vgl. STEUDEL, CHOU, *H.* **116** [1921], 223; SALKOWSKI, *H.* **119** [1922], 121.

Salze.

Die Salze des Hypoxanthins mit Säuren reagieren in wäßr. Lösung gegen Lackmus sauer (BRUHNS, *H.* **14**, 540 Anm. 1). — $C_5H_4ON_4 + HCl + H_2O$ (STRECKER, *A.* **102**, 205; **108**, 132). Prismen. Unlöslich in Alkohol (KRÜGER, SALOMON, *H.* **24**, 386). — $C_5H_4ON_4 + HBr$. Nadeln (WEIDEL, *A.* **158**, 362). — $C_5H_4ON_4 + HNO_3 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salpetersäure (KR., SA., *H.* **26**, 362). — $NaC_5H_3ON_4$. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (KR., SA., *H.* **26**, 362). — $2Ag_2C_5H_2ON_4 + H_2O$ (bei 120°). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in starkem Ammoniak (STR., *A.* **102**, 207; **108**, 136; BR., *H.* **14**, 544, 550; *B.* **23**, 227; BURIAN, HALL, *H.* **38**, 370). Sehr schwer löslich in siedender Salpetersäure (D: 1,1) (NEUBAUER, *Fr.* **6**, 34; SALKOWSKI, *Virchows Arch.* **50**, 187). — $C_5H_4ON_4 + AgNO_3$. Nadeln. Unlöslich in Wasser (STR., *A.* **102**, 206; **108**, 135; SCHERER, *A.* **112**, 266). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 5000 Tln. Salpetersäure (D: 1,1); ziemlich schwer löslich in heißer Salpetersäure (NEU., *Fr.* **6**, 36; BR., *H.* **14**, 549). — $BaC_5H_2ON_4 + 2H_2O$. Krystalle (STR., *A.* **102**, 206; **108**, 136). — $C_5H_4ON_4 + HgCl_2 + H_2O$. Blätter und Nadeln (BR., *H.* **14**, 571). — $ClHgC_5H_3ON_4 + H_2O$. Krystalle (BR., *H.* **14**, 570). — $ClHgC_5H_3ON_4 + HgCl_2 + aq$. Krystalle (BR., *H.* **14**, 570). — Verbindung mit Phosphormolybdänsäure. Gelbe Würfel. Löslich in siedender Salpetersäure (SCHE., *A.* **112**, 267). — $2C_5H_4ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (STR., *A.* **102**, 205; **108**, 133; v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2649). — Pikrat $C_5H_4ON_4 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Färbt sich von 200° an dunkel, ohne zu schmelzen (KR., SA., *H.* **24**, 386). Leicht löslich in heißem Wasser (BR., *H.* **14**, 544; WULFF, *H.* **17**, 506). Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (W.). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 453—492 Tln. Wasser (KR., SA., *H.* **26**, 362). — Verbindung des Silbersalzes mit Pikrinsäure $AgC_5H_3ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (BR., *H.* **14**, 555). Spaltet bei Einw. von verd. Ammoniak Pikrinsäure ab. — Verbindung mit Adenin siehe bei diesem (S. 423).

Hypoxanthin-urethan $C_8H_8O_3N_4 = C_5H_3ON_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Hypoxanthin beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge (KOSSEL, *H.* **16**, 3). — Tafeln (aus Wasser). F: 185—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge und Salzsäure.

Inosin, Hypoxanthin-9-d-ribofuranosid s. Syst. No. 4750 C.

6-Imino-1.6-dihydro-purin bezw. 6-Amino-purin $C_5H_5N_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Adenin.**

I. HN¹—C⁶:NH (N^6); HC²; ⁵C—NH⁷; N³—⁴C—N⁹; ⁸CH

II. N¹=C⁶·NH₂ (N^6); HC²; ⁵C—NH⁷; N³—⁴C—N⁹; ⁸CH

Literatur: E. FISCHER, *B.* **32**, 435; Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]; HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924]; E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der Physiologischen Chemie, 5. Aufl., Teil I [Berlin-Wien 1923], S. 646, 670; C. BRAHM, J. SCHMID in E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 1020; A. FODOR, ebenda Bd. IX [Berlin 1915], S. 268; STEUDEL, WINTERSTEIN, THANNHAUSER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 8 [Berlin-Wien 1922], S. 46 ff.; A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 580; H. STEUDEL, O. FLÖSSNER, ebenda Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 234; C. NEUBERG, Der Harn, Teil I [Berlin 1911], S. 694; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., Teil II [Wiesbaden 1913]; P. A. LEVENE und L. W. BASS, Nucleic acids [New York 1931], 95.

Geschichtliches; Konstitution.

Adenin wurde 1885 von KOSSEL (*B.* **18**, 79; *H.* **10**, 250) beim Kochen von Pankreasdrüse mit verd. Schwefelsäure erhalten. Aufklärung der Konstitution und Synthese erfolgte durch E. FISCHER (*B.* **30**, 555, 2238).

Vorkommen und Bildung.

Adenin ist als Bestandteil von Nucleinsäuren und Nucleotiden im Pflanzen- und Tierreich ziemlich verbreitet. Bei den nachstehenden Angaben über das Vorkommen läßt sich zwischen ursprünglich vorhandenem und erst im Lauf der Aufarbeitung entstandenem Adenin nicht streng unterscheiden.

In der Hefe (KOSSEL, *B.* **18**, 81, 1929; *H.* **10**, 261; SCHINDLER, *H.* **13**, 443; KUTSCHER, *H.* **32**, 65). In den Bambusschößlingen (TOTANI, *H.* **62**, 114). In Weizenkeimlingen (OSBORNE, HARRIS, *H.* **36**, 85). Im Saft der Zuckerrübe (Beta vulgaris L. var. Rapa) (v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2647; BRESLER, *H.* **41**, 539). In den Blättern des Tees (Thea sinensis L.) (KOSS., *H.* **10**, 262; KRÜGER, *H.* **16**, 160; **21**, 274). Über weiteres Vorkommen im Pflanzenreich vgl. FR. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl., Bd. II und III [Jena 1925]; C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I u. II [Jena 1929—1931].

In der Leber und der Laichdrüse der Molluske Sycotypus canaliculatus (MENDEL, WELLS, *Am. J. Physiol.* **24**, 172). Im Sperma des Karpfens (SCHINDLER, *H.* **13**, 436). In den Testikeln des Maifisches (Alosa) (LEVENE, MANDEL, *H.* **50**, 3). In der Lachsmilch (SCHMIEDEBERG, *Ar. Pth.* **43**, 71, 75). In der Heringsmilch (STEUDEL, *H.* **48**, 426). In der Heringslake (ISAAC, *B. Ph. P.* **5**, 502). In der Leber der Netzschlange (Python reticularis) (LYMAN, *J. biol. Chem.* **5**, 127). Im bebrüteten Hühnerei (MEN., LEAVENWORTH, *Am. J. Physiol.* **21**, 81). In der Milz (KOSSEL, *B.* **18**, 81; KRONECKER, *Virchows Arch.* **107**, 207; LEVENE, *H.* **45**, 372), den Lymphdrüsen und der Niere des Rindes (KRO.; LEV., *H.* **47**, 141). In der Pankreasdrüse des Rindes (KOSS., *H.* **10**, 250; *B.* **18**, 79). In der Nebenniere des Rindes (OKERBLOM, *H.* **28**, 63; JONES, WHIPPLE, *Am. J. Physiol.* **7**, 431). In der Thymusdrüse des Kalbes (SCHINDLER, *H.* **13**, 438; KOSS., NEUMANN, *B.* **26**, 2754; **27**, 2215; *H.* **22**, 79). In den Hoden und im Hirn des Rindes (LEV., *H.* **39**, 480, 482). In der Kuhmilchdrüse (MANDEL, LEV., *H.* **46**, 157). In der Nebenniere des Schafs (JO., WH., *Am. J. Physiol.* **7**, 431). In der Milz (SCHITTENHELM, *H.* **46**, 358), im Pankreas (JO., WH., *Am. J. Physiol.* **7**, 431) und in der Leber (MENDEL, MITCHELL, *Am. J. Physiol.* **20**, 102) des Schweins. In der Pferdelunge (SIEBER, DZIERZGOWSKI, *H.* **62**, 260). Isolierung aus Fleischextrakt: MICKO, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6** [1903], 788; vgl. BOEDICKER, *H.* **243** [1936], 195. — Findet sich beim Menschen: in der Leber (STADTHAGEN, *Virchows Arch.* **109**, 397); in der Milz (STA., *Virchows Arch.* **109**, 397, 401); in der Darmwand (SCHITT., *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **81**, 452), in den Faeces (KRÜGER, SCHITT., *H.* **35**, 160, 162; SCHITT., *H.* **39**, 202; vgl. a. SCHITT., *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **81**, 423; KR., SCHITT., *H.* **45**, 14); im Harn (KR., SALOMON, *H.* **24**, 384 391; STA., *Virchows Arch.* **109**, 406, 416); 10000 l Harn enthalten 3,54 g Adenin (KR., SALOMON *H.* **26**, 367). — Adenin entsteht aus Thymusnucleinsäure beim Kochen mit Wasser (KO

Neumann, *H.* **22**, 78), beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + phosphoriger Säure (Steu., *H.* **42**, 166, 168), beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Steu., *H.* **43**, 403), beim Kochen mit verd. Salzsäure und Zinnchlorür (Steu., *H.* **43**, 403), bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) bei Zimmertemperatur (Steu., *H.* **48**, 426; **49**, 407), durch Erhitzen mit Essigsäure in Gegenwart von Bleiacetat im Rohr auf 150° (Lev., Mandel, *Bio. Z.* **10**, 216). Beim Kochen von Hefenucleinsäure mit verd. Schwefelsäure (Kossel, *Arch. f. Physiol.* [Du Bois-Reymond] **1891**, 184; **1893**, 158; Herlant, *Ar. Pth.* **44**, 158; Levene, *Bio. Z.* **17**, 124). Bei der Einw. von Coli-Bakterien auf Hefenucleinsäure (Schittenhelm, Schröter, *H.* **39**, 206). Über die Bildung aus Nucleinsäuren vgl. ferner Steudel und Thannhauser in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 8 [Berlin-Wien 1922], S. 46 ff., 63 ff.; P. A. Levene und L. W. Bass, Nucleic acids [New York 1931]. Weitere Angaben über die Entstehung von Adenin aus biologischem Material und im Nucleinstoffwechsel finden sich in der oben genannten Sammelliteratur.

Aus 2.8-Dichlor-adenin beim Schütteln mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von überschüssigem Phosphoniumjodid bei Zimmertemperatur (E. Fischer, *B.* **30**, 2240; Boehringer & Söhne, D. R. P. 96927; *C.* **1898** II, 237; *Frdl.* **5**, 848). Aus 2-Chlor-8-oxy-6-amino-purin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid bei 30° (F., *B.* **31**, 106). Aus 2(oder 8)-Brom-adenin beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser in der Kälte oder beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser (Bruhns, Kossel, *H.* **16**, 9). Aus 2-Mercapto-adenin beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad (Traube, *A.* **331**, 86). Das Pikrat entsteht beim Kochen von Adenosinpikrat (Syst. No. 4750 C) mit verd. Schwefelsäure (Levene, Jacobs, *B.* **42**, 2705).

Physikalische Eigenschaften.

Nadeln oder Blättchen mit $3H_2O$ (aus Wasser); verwittert an der Luft und ist bei 110° krystallwasserfrei (Kossel, *H.* **10**, 253). Beim Erwärmen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser tritt bei 53° plötzliche Trübung der Krystalle ein (Koss., *H.* **10**, 253). Schmilzt bei sehr raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 360—365° (Zers.) (E. Fischer, *B.* **30**, 2242). Sublimiert bei 220°; bei 250° tritt teilweise Zersetzung ein (Koss., *H.* **12**, 242). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen, löslich in verd. Ammoniak, schwer löslich in Natriumcarbonat-Lösung (Koss., *H.* **10**, 254; *B.* **18**, 81; Krüger, *H.* **16**, 165). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 1086 Tln. Wasser (Koss., *H.* **10**, 254), bei Siedetemperatur in 40 Tln. Wasser (Tafel, Ach, *B.* **34**, 1178). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (Koss., *B.* **18**, 81; *H.* **10**, 254).

Chemisches Verhalten.

Elektrolyse in wäßr. Lösung an Platinelektroden: Neuberg, *Bio. Z.* **17**, 278. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer schwefelsaurer Lösung Harnstoff und Glykokoll (Jolles, *J. pr.* [2] **62**, 67). Beim Behandeln mit überschüssigem trocknem Brom erhält man das Perbromid des 2(oder 8)-Brom-adenins (S. 428) (Bruhns, Kossel, *H.* **16**, 5; Br., *B.* **23**, 229; Krüger, *H.* **16**, 331). Ist beständig gegen siedende Salzsäure, Kalilauge oder Barytwasser (Koss., *H.* **12**, 248). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 180—200° unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Glykokoll und Ammoniak (Kr., *H.* **16**, 168; vgl. Koss., *H.* **12**, 248). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 200° bildet sich in reichlicher Menge Kaliumcyanid (Koss., *H.* **10**, 261). Liefert beim Kochen mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung Hypoxanthin (Koss., *B.* **18**, 1928; *H.* **10**, 258; Kr., *H.* **18**, 444). — Liefert beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Natronlauge 9-Methyl-adenin (Kr., *H.* **18**, 434). Das Bleisalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° ein Methyladeninjodmethylat (S. 423) (Kr., *H.* **18**, 430). Adenin liefert beim Schütteln mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung unter Kühlung [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo8⟩-[6-amino-purin] (S. 493) (Burian, *B.* **37**, 706; *H.* **51**, 426; vgl. H. Fischer, *H.* **60**, 69; Fargher, Pyman, *Soc.* **115** [1919], 217).

Biochemisches und physiologisches Verhalten [1]).

Adenin wird durch Fäulnisbakterien in Hypoxanthin umgewandelt; teilweise findet weitergehende Zersetzung statt (Schindler, *H.* **13**, 440; Schittenhelm, *H.* **39**, 201,

---

[1]) Die ältere Literatur über enzymatische Desaminierung von Adenin ist sehr widerspruchsvoll; nach neueren Arbeiten erscheint es möglich, daß Adenin nur im Nucleinsäure-Verband, aber nicht in freiem Zustand desaminiert wird; jedenfalls wird freies Adenin durch Muskel- und Leberextrakt nicht nennenswert angegriffen (vgl. z. B. G. Schmidt, *H.* **179** [1928], 243; **208** [1932], 185; Engel, *H.* **208**, 227; C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. I [den Haag 1936], S. 556).

202; SCHITT., SCHRÖTER, *H.* **39**, 207). Auch durch Einw. der Enzyme gewisser Organextrakte findet Umwandlung in Hypoxanthin statt, z. B. durch Rindermuskelextrakt (LEONARD, JONES, *J. biol. Chem.* **6**, 459), durch Schweinemilzextrakt (JO., WINTERNITZ, *H.* **44**, 3; SCHITT., *H.* **46**, 365), durch Darm-, Lungen- oder Nierenextrakt des Menschen unter Luftdurchleiten (SCHITT., *H.* **63**, 263, 267, 268). Über die weitere Umwandlung zu Xanthin und Harnsäure vgl. SPITZER, *Pflügers Arch. Physiol.* **76**, 202; SCHITT., *H.* **42**, 257; **43**, 231; JO., WI., *H.* **44**, 9; SCHITT., SCHMID, *H.* **50**, 34; MENDEL, MITCHELL, *Am. J. Physiol.* **20**, 113. Ausführliche Angaben über die Einw. von Enzymen auf Adenin siehe bei A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 583; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. I [den Haag 1936], S. 556. — Nach subcutaner Injektion von Adenin bei Ratten (NICOLAIER, *Z. klin. Med.* **45**, 368; *C.* **1904** I, 1366; vgl. dazu MINKOWSKI, *Ar. Pth.* **41**, 410) oder nach Injektion in die Blutbahn des Kaninchens (EBSTEIN, BENDIX, *Virchows Arch.* **178**, 471; *C.* **1905** I, 110) lagert sich in den Nieren 2.8-Dioxy-6-amino-purin ab (S. 524). Bei Verfütterung von Adenin an Kaninchen (SCHITT., *Ar. Pth.* **47**, 433, 435) und an Hunde (MIN., *Ar. Pth.* **41**, 410) finden sich in den Nieren Einlagerungen, die wahrscheinlich aus 2.8-Dioxy-6-amino-purin (S. 524) bestehen (NI., *Z. klin. Med.* **45**, 372). Beim Menschen tritt nach peroraler Zufuhr von Adenin eine Vermehrung der Harnsäure-Ausscheidung ein (KRÜGER, SCHMID, *H.* **34**, 560; BRUGSCH, SCHITT., *Z. exp. Path. Ther.* **5**, 221).

Nachweis und Bestimmung.

Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine intensiv rote Färbung (KRÜGER, *H.* **16**, 165; v. LIPPMANN, *B.* **29**, 2650). Das Sulfat gibt beim Erhitzen mit Zink in schwefelsaurer Lösung vorübergehend eine purpurrote Färbung; die wieder farblos gewordene Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Alkalilauge erst rot, später braunrot (TRAUBE, *A.* **331**, 87; vgl. KOSSEL, *H.* **12**, 252; E. FISCHER, *B.* **30**, 2241). Adenin-Lösung gibt mit Kupfersulfat einen graublauen Niederschlag; seine hellblaue Lösung in Alkalien scheidet beim Erwärmen allmählich Kupferoxyd ab (KR., *H.* **16**, 165). — Adenin wird durch ammoniakalische Silber-Lösung quantitativ als Mono- und Disilbersalz (s. u.) gefällt (BRUHNS, *H.* **14**, 547). Mit Kupfersulfat + $NaHSO_3$ erfolgt quantitative Fällung in Form eines schwefelsäurehaltigen Cu(I)-Salzes; dieses löst sich leicht in Mineralsäuren, langsam in heißer Essigsäure, nicht in Natronlauge und wird durch Alkalisulfid leicht zersetzt (KR., *H.* **18**, 352; KR., WULFF, *H.* **20**, 185; KR., SCHMID, *H.* **45**, 4, 5; vgl. G. SCHMIDT, *H.* **219** [1933], 195). Quantitative Bestimmung als Pikrat und Abtrennung von Hypoxanthin: BRUHNS, *B.* **23**, 225; *H.* **14**, 538; vgl. a. WULFF, *H.* **17**, 498. Zur quantitativen Bestimmung von Adenin neben Hypoxanthin, Guanin und Xanthin über die Silberverbindung vgl. SCHINDLER, *H.* **13**, 432; Bestimmung neben Harnsäure und Hypoxanthin über die Kupferverbindung: KR., *H.* **20**, 173. Quantitative Bestimmung im Harn: KR., SCHMIDT, *B.* **32**, 2681; KR., SCHMID, *H.* **32**, 105; **45**, 1; SALKOWSKI, *Pflügers Arch. Physiol.* **69**, 280; vgl. STEUDEL, CHOU, *H.* **116** [1921], 223; SALK., *H.* **119** [1922], 121.

Salze.

Die Salze des Adenins mit Säuren reagieren in wäßr. Lösung gegen Lackmus sauer (BRUHNS, *H.* **14**, 540 Anm. 1). — $C_5H_5N_5 + HCl + 0{,}5H_2O$. Krystalle (KOSSEL, *H.* **10**, 256; **12**, 242). Krystallographisches: SCHEIBE, *H.* **12**, 242. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei Zimmertemperatur in 41,9 Tln. Wasser (KOSS., *H.* **12**, 243). — $2C_5H_5N_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 110° vollständig (KOSS., *B.* **18**, 80). Leicht löslich in heißem Wasser (KOSS., *H.* **10**, 256). 1 Tl. löst sich bei 18° in 156 Tln. Wasser (E. FISCHER, *B.* **30**, 2241; vgl. KOSS., *H.* **10**, 256; **12**, 243). — $C_5H_5N_5 + HNO_3 + 0{,}5H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz löst sich bei Zimmertemperatur in 110,6 Tln. Wasser (KOSS., *H.* **10**, 256; **12**, 243). — $C_5H_5N_5 + HPO_3$. Amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, löslich in verd. Säuren, auch in überschüssiger Metaphosphorsäure (WULFF, *H.* **17**, 506). — $AgC_5H_4N_5$. *B.* Entsteht im Gemisch mit der nachfolgenden Silberverbindung bei der Fällung von ammoniakalischer Adenin-Lösung mit ammoniakalischer Silber-Lösung (KOSS., *H.* **10**, 257; **12**, 245; BRUHNS, *H.* **14**, 547). Sehr schwer löslich in Wasser und siedendem Ammoniak (KOSS., *H.* **10**, 257; BR., *H.* **14**, 547). — $Ag_2C_5H_3N_5 + H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser und siedendem Ammoniak (KOSS., *H.* **10**, 257; **12**, 245; BR., *H.* **14**, 547). — Verbindungen mit Silbernitrat: KOSS., *H.* **10**, 258; BR., *H.* **14**, 552. — $C_5H_5N_5 + 2HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangefarbene Krystalle (WU., *H.* **17**, 507). Rhombisch (SCHEIBE, *H.* **17**, 509). Zersetzt sich bei 215—216° (SALOMON, KR., *H.* **24**, 393). — $C_5H_5N_5 + HCl + HgCl_2 + 2H_2O$. Nadeln (BR., *H.* **14**, 569). — $ClHgC_5H_4N_5$. Körniger Niederschlag (BR., *H.* **14**, 567; KR., *H.* **18**, 431). Geht beim Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure in die Verbindung $C_5H_5N_5 + HCl + HgCl_2 + 2H_2O$ über (BR., *H.* **14**, 569). — $ClHgC_5H_4N_5 + HgCl_2$. Nadeln (BR., *H.* **14**, 568). — $2C_5H_5N_5 + Hg(CN)_2$. Nadeln und

Blätter (BR., *H.* 14, 573). — $PbC_5H_3N_5$ (bei 130°). Nadeln (KR., *H.* 18, 430). — $C_5H_5N_5 + HI + 2BiI_3 + H_2O$. Rote Nadeln. Färbt sich beim Trocknen an der Luft tiefrot; wird bei 100° dunkelbraunrot; wird durch Wasser teilweise zersetzt (BR., *H.* 14, 574). — $2C_5H_5N_5 + H_2Cr_2O_7$ (BR., *H.* 16, 12). Gelbrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser (KR., *H.* 16, 166). Verändert sich nicht bis 150° (KR.). — $2C_5H_5N_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Liefert bei längerem Kochen der konz. Lösung in Wasser die nachfolgende Verbindung (KOSS., *H.* 12, 244). — $C_5H_5N_5 + HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (KOSS., *H.* 12, 244). — Pikrat $C_5H_5N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallisiert aus Wasser je nach den Bedingungen in hellgelben Nadeln mit $1H_2O$ (BR., *B.* 23, 225; *H.* 14, 536) oder in dunkelgelben Prismen wasserfrei (KR., SALOMON, *H.* 24, 392). Zersetzt sich bei 279—281° (unkorr.) (KR., SALOMON, *H.* 24, 384, 392), bei 296° (korr.) (LEVENE, JACOBS, *B.* 42, 2705). 1 Tl. löst sich in 3500 Tln. Wasser bei 15—20°; leichter löslich in heißem Wasser und Alkohol; leicht löslich in Natronlauge, löslich in Natriumcarbonat-Lösung (BR.). Löst sich leicht in einer Lösung von Natriumphosphat und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung wieder aus (WU., *H.* 17, 500). Löst sich in 13750 Tln. einer wäßr. Natriumpikrat-Lösung (BR., *H.* 14, 538). — Verbindung des Silbersalzes mit Pikrinsäure $AgC_5H_4N_5 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Krystalle. Spaltet bei Einw. von Ammoniak Pikrinsäure ab (BR., *H.* 14, 556). — Verbindung des Quecksilbersalzes mit Pikrinsäure $Hg(C_5H_4N_5)_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (bei 120°). Gelbe Nadeln. Krystallisiert mit 1 oder 2 Mol H_2O (BR., *H.* 14, 571). Ziemlich leicht löslich in Salzsäure. — Verbindung mit Chloressigsäure $C_5H_5N_5 + 2C_2H_3O_2Cl$. Blättchen oder Prismen. F: 162—163° (Zers.) (KR., *H.* 16, 166). Leicht löslich in Wasser und heißem verdünntem Alkohol. — Oxalat $C_5H_5N_5 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (KOSS., *H.* 10, 256). — Verbindung mit Pikrolonsäure $C_5H_5N_5 + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 265° (LEV., *Bio. Z.* 4, 320). — Verbindung mit Hypoxanthin $C_5H_5N_5 + C_5H_4ON_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus sehr verd. Ammoniak). Verwittert allmählich an der Luft (BR., *H.* 14, 564; *B.* 23, 228). Wird beim Lösen in verd. Schwefelsäure in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Theobromin siehe bei Theobromin (S. 460).

Methyladeninhydroxymethylat $C_7H_{11}ON_5 = HN{:}C_5H_2N_4(CH_3)_2(OH)$. — Jodid $C_7H_{10}N_5 \cdot I$. *B.* Aus der Bleiverbindung des Adenins beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (KRÜGER, *H.* 18, 430). Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthyladenin $C_7H_9N_5 = HN{:}C_5H_3N_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Adenin mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (KRÜGER, *H.* 18, 441). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isoamyladenin $C_{10}H_{15}N_5 = HN{:}C_5H_3N_4 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Adenin beim Kochen mit Isoamyljodid in alkoh. Natronlauge (KRÜGER, *H.* 18, 442). — Blätter (aus Wasser). F: 148° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in 1430 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. Leicht löslich in Säuren. — Chloroaurat. Gelbe Blätter. — Pikrat. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Dibenzyladenin $C_{19}H_{17}N_5 = C_5H_3N_5(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Adenin beim Kochen mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (KRÜGER, *H.* 18, 428). Aus 1 (oder 7 oder 9)-Benzyladenin (S. 425) beim Kochen mit Benzylchlorid (KRÜGER, *H.* 18, 427). — Nadeln. F: 171°. 1 Tl. löst sich bei 13,5° in 13300 Tln. und bei 100° in 1300 Tln. Wasser. Leicht löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{17}N_5 + HCl$. Nadeln oder Prismen. F: 219—220°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{19}H_{17}N_5 + HNO_3$. Nadeln. F: 167° (Zers.). Schwer löslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

Acetyladenin $C_7H_7ON_5 = C_5H_4N_5 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Adenin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (KOSSEL, *H.* 12, 246). — Schuppen (aus Wasser). Färbt sich bei 260° gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heißem Wasser. Löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

Benzoyladenin $C_{12}H_9ON_5 = C_5H_4N_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Adenin beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid (KOSSEL, *H.* 12, 247). — Nadeln (aus Wasser). F: 234—235°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in verd. Säuren und Ammoniak. — Wird beim Kochen mit Salzsäure nur langsam zersetzt, bei langem Kochen mit Wasser in die Komponenten gespalten.

Adenosin, Adenin-9-d-ribofuranosid s. Syst. No. 4750 C.

3-Methyl-hypoxanthin $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 3-Methyl-2-thio-xanthin (S. 477) beim Erwärmen mit 25%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad (TRAUBE, WINTER, *Ar.* 244, 18). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich langsam bei 280°,

```
     N—CO
     ||  |
     HC  C—NH\
     |   ||    >CH
CH3·N—C————N//
```

ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. 1 Tl. löst sich in ca. 210 Tln. kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Nadeln. — Platinsalz. Gelbe Krystalle.

7-Methyl-hypoxanthin $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-adenin beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei 70° (E. Fischer, *B.* **31**, 113). Das Hydrojodid entsteht aus 7-Methyl-2-chlor-hypoxanthin beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf 60° bis 70° (F., *B.* **30**, 2409; Boehringer & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 847). Aus 7-Methyl-thiohypoxanthin beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,16) (F., *B.* **31**, 438; B. & S., D.R.P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 861). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 355° (Zers.) (F., *B.* **30**, 2410; B. & S., D.R.P. 96925). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 760,08 kcal/Mol (Berthelot, *C. r.* **130**, 369). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (F., *B.* **30**, 2410; B. & S., D.R.P. 96925). Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure (F., *B.* **30**, 2410). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (F., *B.* **30**, 2410). — Bei längerem Erhitzen mit 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° findet nur geringe Zersetzung statt (F., *B.* **31**, 3269). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 75—80° 1.7-Dimethyl-hypoxanthin (F., *B.* **30**, 2411; B. & S., D.R.P. 96925). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. Löslich in sehr verdünnter warmer Salzsäure (F., *B.* **30**, 2411). — Chloroplatinat. Rote Krystalle. Leicht löslich in warmem salzsäurehaltigem Wasser (F., *B.* **30**, 2410).

```
HN—CO
HC  C—N(CH3)\
||  ||       >CH
N—C———————N//
```

9-Methyl-hypoxanthin $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Methyl-adenin beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad (E. Fischer, *B.* **31**, 114). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 390° (korr.) (Zers.). 1 Tl. löst sich in 414 Tln. Wasser von 20° und in etwa 40 Tln. siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in warmen verdünnten Alkalilaugen. Löslich in Ammoniak. — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

```
HN—CO
HC  C———————N\\
||  ||        >CH
N—C—N(CH3)/
```

7-Methyl-6-imino-1.6-dihydro-purin (7-Methyl-6-amino-purin), 7-Methyl-adenin $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 7-Methyl-2-chlor-adenin (E. Fischer, *B.* **31**, 117) oder aus 7-Methyl-2.8-dichlor-adenin (F., *B.* **31**, 111; Boehringer & Söhne, D.R.P. 99569; *C.* **1899** I, 462; *Frdl.* **5**, 849) beim Schütteln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid. — Nadeln (aus Wasser). F: 351° (korr.; Zers.) (F.). Sublimiert teilweise beim Erhitzen auf höhere Temperatur (F.). 1 Tl. löst sich in 29 Tln. siedendem Wasser (F.; B. & S.). Schwer löslich in Alkohol (F.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei 70° 7-Methyl-hypoxanthin (F.). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (F.). — Hydrojodid. Krystalle (aus Wasser) (F.). — Nitrat. Nadeln oder Prismen (F.). — Sulfat. Gut ausgebildete Krystalle (F.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) (F.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) (F.).

```
HN—C:NH
HC  C—N(CH3)\
||  ||       >CH
N—C———————N//
```

9-Methyl-6-imino-1.6-dihydro-purin (9-Methyl-6-amino-purin), 9-Methyl-adenin $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Adenin beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Natronlauge (Krüger, *H.* **18**, 434). Aus 2.8-Dichlor-adenin beim Erwärmen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge auf 70° und Schütteln des Reaktionsprodukts mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (E. Fischer, *B.* **30**, 2249). Aus 9-Methyl-2.8-dichlor-adenin bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (F., *B.* **31**, 109; **32**, 268). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 308—310° (korr.) (F., *B.* **30**, 2251; **31**, 109). 1 Tl. löst sich in 14 Tln. heißem Wasser; schwer löslich in Alkohol; schwer löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (F., *B.* **30**, 2251). — Liefert beim Erhitzen mit Säuren im Rohr auf 180—200° Glykokoll, Methylamin, Ammoniak, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (K., *H.* **18**, 455; F., *B.* **30**, 2251). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung entsteht 9-Methyl-hypoxanthin (F., *B.* **31**, 114). — $C_6H_7N_5 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (K., *H.* **18**, 435). — Chloroplatinat. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (K., *H.* **18**, 435).

```
HN—C:NH
HC  C———————N\\
||  ||        >CH
N—C—N(CH3)/
```

1.7-Dimethyl-hypoxanthin $C_7H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Natriumjodid-Verbindung entsteht aus Hypoxanthin beim Kochen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Krüger, *B.* **26**, 1921; *H.* **18**, 436; E. Fischer, *B.* **30**, 2231). Aus 7-Methyl-hypoxanthin beim Erwärmen mit Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf 75—80° (F., *B.* **30**, 2411; Boehringer & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II,

```
CH3·N—CO
HC  C—N(CH3)\
||  ||       >CH
N—C———————N//
```

236; *Frdl.* 5, 847). Das Hydrojodid entsteht aus 1.7-Dimethyl-2-chlor-hypoxanthin beim Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Zusatz von Phosphoniumjodid (B. & S., D.R.P. 96925). Entsteht beim Schütteln von 2.8-Dichlor-hypoxanthin mit Methyljodid in 1n-Kalilauge bei 80° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid unter Kühlung (F., *B.* 30, 2230, 2231; B. & S., D.R.P. 97673; *C.* 1898 II, 693; *Frdl.* 5, 842). — Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol), Nadeln mit $3H_2O$ (aus Chloroform). F: 251—253° (korr.) (F., *B.* 30, 2231). Ist teilweise unzersetzt destillierbar (B. & S., D.R.P. 96925). Sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol (K.). — Wird beim längeren Erhitzen mit konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure auf 180—200° in Sarkosin, Methylamin, Ammoniak, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerlegt (K., *B.* 26, 1922; *H.* 18, 456). Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° (F., *B.* 31, 3269). — Physiologische Wirkung bei Fröschen oder Kaninchen nach subcutaner Injektion: SCHMIEDEBERG, *B.* 34, 2553. — Hydrojodid. Krystalle (B. & S., D.R.P. 96925). — $C_7H_8ON_4 + NaI + 3H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther (K., *B.* 26, 1921; *H.* 18, 437; F., *B.* 30, 2231). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (K., *B.* 26, 1922; *H.* 18, 439). — Chloroplatinat. Orangerote Prismen (K., *B.* 26, 1922; *H.* 18, 439).

1.7-Diäthyl-hypoxanthin-monohydroxyäthylat $C_{11}H_{18}O_2N_4 = C_5H_2ON_4(C_2H_5)_3(OH)$. — Jodid $C_{11}H_{17}ON_4 \cdot I$. *B.* Aus der (nicht näher beschriebenen) Bleiverbindung des Hypoxanthins beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (KRÜGER, *H.* 18, 432). — Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

9-Phenyl-6-imino-1.6-dihydro-purin (9-Phenyl-6-amino-purin), 9-Phenyl-adenin $C_{11}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Phenyl-2.8-dichlor-adenin beim Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (FOURNEAU, *B.* 34, 115). — Tafeln (aus Alkohol). F: 245—246° (korr.). Sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Hydrochlorid. Tafeln oder Prismen (aus konz. Salzsäure). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). — Chloroplatinat. Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure).

```
HN—C:NH
HC  C———N
||  ||     >CH
N—C—N(C6H5)
```

1(oder 7 oder 9)-Benzyl-hypoxanthin $C_{12}H_{10}ON_4 = C_5H_3ON_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzylderivat des Adenins (s. u.) beim Erwärmen mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung (THOISS, *H.* 13, 398). — Plättchen (aus Alkohol). F: 280°. Leicht löslich in heißem Wasser, verdünntem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Chloroform.

1(oder 7 oder 9)-Benzyl-6-imino-1.6-dihydro-purin, 1(oder 7 oder 9)-Benzyl-adenin $C_{12}H_{11}N_5 = HN:C_5H_3N_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Adenin beim Kochen mit Benzylchlorid für sich oder in wäßrig-alkoholischer Kalilauge neben einem Dibenzylderivat (S. 423) (THOISS, *H.* 13, 396; KRÜGER, *H.* 18, 424, 425). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 259° (TH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (TH.; KR.). Löst sich bei 15° in 2250 Tln. Wasser, bei 100° in 320 Tln. Wasser (KR.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180—200° Glycin (KR., *H.* 18, 454). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung das Benzylderivat des Hypoxanthins (s. o.) (TH.). — $C_{12}H_{11}N_5 + HCl$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (TH.; KR., *H.* 18, 426). — $2C_{12}H_{11}N_5 + H_2SO_4 + 5H_2O$. Prismen (KR., *H.* 18, 426). — Pikrat $C_{12}H_{11}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Wasser (TH.; KR., *H.* 18, 426).

7-Methyl-2-chlor-hypoxanthin $C_6H_5ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-purin beim Behandeln mit warmer verdünnter Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 30, 2406; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* 1898 II, 236; *Frdl.* 5, 846). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 310°, ohne zu schmelzen (F., *B.* 30, 2407; B. & S., D.R.P. 96925). 1 Tl. löst sich in etwa 150 Tln. siedendem Wasser und in etwa 250 Tln. siedendem Alkohol (F., *B.* 30, 2407; B & S., D.R.P. 96925). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125° Heteroxanthin (S. 454) (B. & S., D.R.P. 96925). Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf 60—70° das Hydrojodid des 7-Methyl-hypoxanthins (F., *B.* 30, 2409; B. & S., D.R.P. 96925). Beim Erhitzen mit wäßrigem, bei 5° gesättigtem Ammoniak im Rohr auf 150° entsteht Epiguanin (S. 455) (F., *B.* 30, 2411; B. & S., D.R.P. 96926; *Frdl.* 5, 837). Ist gegen längeres Erhitzen mit 1n-Kalilauge auf 100° verhältnismäßig beständig (F., *B.* 31, 3272). Liefert bei mErwärmen mit Methyljodid und 1n-Kalilauge im Rohr auf 80—90° 1.7-Dimethyl-2-chlor-hypoxanthin (F., *B.* 30, 2407; B. & S., D.R.P. 96925). — $Ba(C_6H_4ON_4Cl)_2 + 3H_2O$ (?). Prismen (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht bei 130° (F., *B.* 30, 2406).

```
HN—CO
ClC  C—N(CH3)
||   ||       >CH
N—C————N
```

```
HN—C:NH
ClC  C—N(CH3)
 ‖   ‖       >CH
 N—C———N//
```

7-Methyl-2-chlor-6-imino-1.6-dihydro-purin (7-Methyl-2-chlor-6-amino-purin), 7-Methyl-2-chlor-adenin $C_6H_6N_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-purin (S. 355) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 85—90° (E. FISCHER, *B.* **31**, 117; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 837; vgl. F., *B.* **31**, 542). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 284° (korr.) (Zers.) (F., *B.* **31**, 117). Löslich in etwa 70 Tln. siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure (F., *B.* **31**, 117; B. & S.). — Liefert beim Schütteln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid bei 60° bis 70° 7-Methyl-adenin (S. 424) (F., *B.* **31**, 117). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° Heteroxanthin (S. 454) (F., *B.* **31**, 117). Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 7-Methyl-guanin (S. 455) (F., *B.* **31**, 544). — Hydrochlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (F., *B.* **31**, 117). — Nitrat. Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (F., *B.* **31**, 117). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser (F., *B.* **31**, 117). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser (F., *B.* **31**, 117).

```
HN—C:N·CH3
ClC  C—N(CH3)
 ‖   ‖       >CH
 N—C———N//
```

7-Methyl-2-chlor-6-methylimino-1.6-dihydro-purin (7-Methyl-2-chlor-6-methylamino-purin), 7.N⁶-Dimethyl-2-chlor-adenin $C_7H_8N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-purin (S. 355) beim Kochen mit Methylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (E. FISCHER, *B.* **31**, 119). — Blätter mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert bei 120° das Krystallwasser (F., *B.* **31**, 119). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 269° (korr.) (Zers.) (F., *B.* **31**, 119). 1 Tl. löst sich in ca. 70 Tln. siedendem Wasser; sehr leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure (F., *B.* **31**, 120). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 1.7-Dimethyl-guanin (F., *B.* **31**, 544). — Hydrochlorid. Platten oder Prismen (F., *B.* **31**, 120). — Sulfat. Prismen oder Tafeln (F., *B.* **31**, 120). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (F., *B.* **31**, 120). — Chloroplatinat. Tafeln. Schwer löslich in verd. Salzsäure (F., *B.* **31**, 120).

```
HN—C:N·NH2
ClC  C—N(CH3)
 ‖   ‖       >CH
 N—C———N//
```

7-Methyl-2-chlor-6-hydrazono-1.6-dihydro-purin (7-Methyl-2-chlor-6-hydrazino-purin) $C_6H_7N_6Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* **31**, 542. — *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-purin bei kurzem Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung, neben 7.7′-Dimethyl-2.2′-dichlor-[6.6′-hydrazopurin] (s. u.) (F., *B.* **31**, 120; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 838). — Nadeln (aus Alkohol). Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (F., *B.* **31**, 121; B. & S.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; 1 Tl. löst sich in 70 Tln. heißem Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge und warmen verdünnten Mineralsäuren; löslich in Ammoniak (F., *B.* **31**, 121; B. & S.). Wird durch Oxydationsmittel zersetzt (F., *B.* **31**, 121; B. & S.). Reduziert heiße wäßrige Kupfersulfat-Lösung unter Abscheidung von Kupfer(I)-oxyd (F., *B.* **31**, 121). Liefert beim Kochen mit 1 Mol 7-Methyl-2.6-dichlor-purin in Natriumacetat-Lösung 7.7′-Dimethyl-2.2′-dichlor-[6.6′-hydrazopurin] (F., *B.* **31**, 122; B. & S.). — Hydrochlorid. Säulen (F., *B.* **31**, 121; B. & S.). — Sulfat. Nadeln oder Prismen (aus sehr verd. Schwefelsäure) (F., *B.* **31**, 121; B. & S.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 160—162° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser (F., *B.* **31**, 121; B. & S.).

Bis-[7-methyl-2-chlor-1.6-dihydro-puryliden-(6)]-hydrazin bezw. N.N′-Bis-[7-methyl-2-chlor-puryl-(6)]-hydrazin, 7.7′-Dimethyl-2.2′-dichlor-[6.6′-hydrazopurin] $C_{12}H_{10}N_{10}Cl_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* **31**, 542. — *B.* Aus 2 Mol 7-Methyl-2.6-dichlor-purin bei kurzem Kochen mit 1 Mol Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung, neben 7-Methyl-2-chlor-6-hydrazino-purin (F., *B.* **31**, 122; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 237; *Frdl.* **5**, 838). Aus 1 Mol 7-Methyl-2-chlor-6-hydrazino-purin beim Kochen mit 1 Mol 7-Methyl-2.6-dichlor-purin in Natriumacetat-Lösung (F., *B.* **31**, 122; B. & S.). — Krystalle mit $1H_2O$ (?). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F., *B.* **31**, 122; B. & S.). Sehr schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser; ziemlich leicht in warmen Mineralsäuren; löst sich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen in der Kälte mit gelber Farbe (F., *B.* **31**, 122; B. & S.). — Hydrochlorid. Krystalle (F., *B.* **31**, 122; B. & S.). — Sulfat. Krystalle (F., *B.* **31**, 122; B. & S.).

```
    [HN—C=N——————]          [ N=C—NH——————]
I.  [ClC  C—N(CH3)   ]   II. [ClC  C—N(CH3)   ]
    [ ‖   ‖       >CH]       [ ‖   ‖       >CH]
    [ N—C———N//      ]2      [ N—C———N//      ]2
```

```
CH3·N—CO
ClC  C—N(CH3)
 ‖   ‖       >CH
 N—C———N//
```

1.7-Dimethyl-2-chlor-hypoxanthin $C_7H_7ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Methyl-2-chlor-hypoxanthin beim Erwärmen mit Methyljodid und 1n-Kalilauge im Rohr auf 80—90° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2407; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 846). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen

270° (Zers.) (F., *B.* **30**, 2408; B. & S.). 1 Tl. löst sich in ca. 50 Tln. siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verdünnten kalten Alkalilaugen (F., *B.* **30**, 2408; B. & S.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 125—130° Paraxanthin (F., *B.* **30**, 2408; B. & S.). Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad 1.7-Dimethyl-hypoxanthin (B. & S.). Beim Erhitzen mit $18^0/_0$igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 130—135° entsteht 1.7-Dimethyl-guanin (F., *B.* **30**, 2413). Wird beim Erhitzen mit 1n-Kalilauge auf 100° rasch zersetzt (F., *B.* **31**, 3272).

HN—CO
ClC C—NH
N—C——N CCl

2.8-Dichlor-6-oxo-1.6-dihydro-purin (2.8-Dichlor-6-oxy-purin), 2.8-Dichlor-hypoxanthin $C_5H_2ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6.8-Trichlor-purin bei längerem Erwärmen mit 1n-Kalilauge auf 100° (E. Fischer, *B.* **30**, 2227; Boehringer & Söhne, D.R.P. 98199; *C.* **1898** II, 743; *Frdl.* **5**, 844). Aus 2.8-Dichlor-6-äthoxy-purin beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (B. & S., D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693; *Frdl.* **5**, 842). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 350° (F., *B.* **30**, 2228; B. & S., D.R.P. 97673). Leicht löslich in heißem Alkohol (F., *B.* **30**, 2228; B. & S., D.R.P. 97673). 1 Tl. löst sich in 100 Tln. siedendem Wasser; ziemlich schwer löslich in warmer Salzsäure, ziemlich leicht in Salpetersäure (D: 1,4) (F., *B.* **30**, 2228). Die wäßr. Lösung reagiert sauer und zersetzt Carbonate (F., *B.* **30**, 2228; B. & S., D.R.P. 97673). — Liefert beim Schütteln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid oder gelbem Phosphor und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad Hypoxanthin (F., *B.* **30**, 2228; B. & S., D.R.P. 97673). Erhitzen mit bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniak-Lösung im Rohr auf 150° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad ergibt Guanin (F., *B.* **30**, 2251). Beim Erwärmen mit 1n-Kalilauge und Methyljodid im Rohr auf 80° entsteht ein Gemisch isomerer Dimethylverbindungen [F: 252—263° (korr.)], das bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Zusatz von Phosphoniumjodid vornehmlich 1.7-Dimethyl-hypoxanthin liefert (F., *B.* **30**, 2230; B. & S., D.R.P. 97673). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser) (F., *B.* **30**, 2227; B. & S., D.R.P. 97673). — Bariumsalz. Nadeln (F., *B.* **30**, 2228; B. & S., D.R.P. 97673).

HN—C:NH
ClC C—NH
N—C——N CCl

2.8-Dichlor-6-imino-1.6-dihydro-purin (2.8-Dichlor-6-amino-purin), 2.8-Dichlor-adenin $C_5H_3N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6.8-Trichlor-purin beim Erhitzen mit überschüssigem, bei Zimmertemperatur gesättigtem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (E. Fischer, *B.* **30**, 2239; Boehringer & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 836). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich langsam oberhalb 300° (F., *B.* **30**, 2239; B. & S., D.R.P. 96926). 1 Tl. löst sich in ca. 2000 Tln. heißem Wasser und in ca. 200 Tln. siedendem Alkohol; schwer löslich in heißem Aceton; schwer löslich in sehr verdünnten Mineralsäuren, leicht in heißer $15^0/_0$iger Salzsäure sowie in $25^0/_0$iger Salpetersäure und Schwefelsäure, leicht in verd. Alkalilaugen und warmem Barytwasser (F., *B.* **30**, 2239; B. & S., D.R.P. 96926). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit verd. Säuren (F., *B.* **30**, 2240; B. & S., D.R.P. 96926). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125° 2.8-Dioxy-6-amino-purin (S. 524) (F., *B.* **30**, 2243). Liefert beim Schütteln mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von überschüssigem Phosphoniumjodid Adenin (F., *B.* **30**, 2240; B. & S., D.R.P. 96927; *C.* **1898** II, 237; *Frdl.* **5**, 848; F., *B.* **31**, 106). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 130° entsteht 8-Chlor-2-äthoxy-6-amino-purin (S. 546) (F., *B.* **30**, 2245). — Ammoniumsalz. Prismen. Wird beim Kochen in wäßr. Lösung in die Komponenten gespalten (F., *B.* **30**, 2239; B. & S., D.R.P. 96926). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge (F., *B.* **30**, 2240). — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Kalilauge (F., *B.* **30**, 2240).

HN—C:NH
ClC C—N(CH₃)
N—C———N CCl

7-Methyl-2.8-dichlor-6-imino-1.6-dihydro-purin (7-Methyl-2.8-dichlor-6-amino-purin), 7-Methyl-2.8-dichlor-adenin $C_6H_5N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 480) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—145° (E. Fischer, *B.* **31**, 111; Boehringer & Söhne, D.R.P. 99569; *C.* **1899** I, 462; *Frdl.* **5**, 849). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 270°, ohne zu schmelzen (F.; B. & S.). 1 Tl. löst sich in ca. 1000 Tln. siedendem Wasser, in ca. 900 Tln. siedendem Alkohol und in ca. 350 Tln. siedendem Amylalkohol; löst sich in ca. 15 Tln. siedender $14^0/_0$iger Salzsäure; unlöslich in kalten Alkalilaugen (F.). — Liefert beim Schütteln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid 7-Methyl-adenin (F.; B. & S.). Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Alkalilaugen (F.). — Hydrochlorid. Blättchen (aus $14^0/_0$iger Salzsäure) (F.). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (F.). — Chloroplatinat. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure (F.).

```
HN—C:NH
ClC  C———N
 ‖   ‖      >CCl
 N—C—N(CH3)
```

9-Methyl-2.8-dichlor-6-imino-1.6-dihydro-purin (9-Methyl-2.8-dichlor-6-amino-purin, 9-Methyl-2.8-dichlor-adenin $C_6H_5N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100°, neben einem Isomeren (E. FISCHER, *B.* **32**, 267, 488). Aus 9-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 480) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (F., *B.* **31**, 108). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 270° (korr., Zers.) (F., *B.* **31**, 108). 1 Tl. löst sich in 70—80 Tln. heißem Alkohol; schwer löslich in heißem Wasser; löslich in heißer 25%iger Schwefelsäure, ziemlich schwer löslich in heißer 14%iger Salzsäure (F., *B.* **31**, 108). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid 9-Methyl-adenin (F., *B.* **31**, 109). — Hydrochlorid. Prismen (aus 14%iger Salzsäure) (F., *B.* **31**, 109). — Sulfat. Plättchen (aus 25%iger Schwefelsäure) (F., *B.* **31**, 109). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (F., *B.* **31**, 109).

```
HN—C:NH
ClC  C———N
 ‖   ‖      >CCl
 N—C—N(C6H5)
```

9-Phenyl-2.8-dichlor-6-imino-1.6-dihydro-purin (9-Phenyl-2.8-dichlor-6-amino-purin), 9-Phenyl-2.8-dichlor-adenin $C_{11}H_7N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin beim Schütteln mit alkoholischem, bei Zimmertemperatur gesättigtem Ammoniak bei 60° (FOURNEAU, *B.* **34**, 114). Aus 9-Phenyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 481) beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (F., *B.* **34**, 117). — Prismen (aus Essigester). F: 265° (korr.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; schwer löslich in sehr verd. Salzsäure, leicht in heißer 20%iger Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° 9-Phenyl-2.8-dioxy-6-amino-purin (S. 533). Liefert beim Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid 9-Phenyl-adenin.

```
     HN—CO                   HN—CO
I.  BrC  C—NH\         II.  HC  C—NH\
     ‖   ‖     >CH           ‖   ‖     >CBr
     N—C——N//                N—C——N//
```

2 (oder 8)-Brom-6-oxo-1.6-dihydro-purin (2 (oder 8)-Brom-6-oxy-purin), 2 (oder 8)-Brom-hypoxanthin $C_5H_3ON_4Br$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Perbromid entsteht beim Erhitzen von Hypoxanthin mit überschüssigem trocknem Brom im Rohr auf 120—150° (KRÜGER, *B.* **26**, 1919; *H.* **18**, 449). Aus 2(oder 8)-Brom-adenin beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei 70° (K.). — Krystalle mit $2H_2O$; Nadeln mit $1^1/_2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Säuren. Die wäßr. Lösung zeigt saure Reaktion. — Ist gegen Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge beständig. Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure und Kaliumchlorat auf 60° Alloxan und Harnstoff. — $C_5H_3ON_4Br + HBr$. — Perbromid $C_5H_3ON_4Br + HBr + 4Br$. Dunkelrote Krystalle. Zerfällt beim Erhitzen auf 120° in das Hydrobromid des 2(oder 8)-Brom-hypoxanthins und Brom. — $NaC_5H_2ON_4Br + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_5H_2ON_4Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

```
      HN—C:NH                  HN—C:NH
III. BrC  C—NH\         IV.   HC  C—NH\
      ‖   ‖     >CH            ‖   ‖     >CBr
      N—C——N//                 N—C——N//
```

2(oder 8)-Brom-6-imino-1.6-dihydro-purin, (2(oder 8)-Brom-6-amino-purin), 2(oder 8)-Brom-adenin $C_5H_4N_5Br$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Perbromid entsteht bei Einw. von überschüssigem trocknem Brom auf trocknes Adenin (BRUHNS, *B.* **23**, 229; BR., KOSSEL, *H.* **16**, 5; KRÜGER, *H.* **16**, 331). — Krystallwasserhaltige Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder verd. Ammoniak). Krystallisiert oberhalb 60° wasserfrei (BR., KOSS.). 1 Tl. löst sich in 10000 Tln. kaltem Wasser, in ca. 5000 Tln. siedendem Wasser (BR., KOSS.; BR.). Sehr leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, leicht in verd. Mineralsäuren (BR., KOSS.; BR.). — Gibt bei Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure bei 50—60° Alloxan, Harnstoff und Oxalsäure neben anderen Produkten (KR., *H.* **16**, 333). Liefert in wäßr. Lösung beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Kälte oder beim Kochen mit Zinkstaub Adenin (BR., KOSS., *H.* **16**, 9). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei 70° 2(oder 8)-Brom-hypoxanthin (KR., *B.* **26**, 1919; *H.* **18**, 446). Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 145° nicht verändert (KR., *H.* **16**, 332). — $C_5H_4N_5Br + HCl$ (bei 120°) (BR., KOSS.). — $C_5H_4N_5Br + HBr$ (BR., KOSS.; KR.). — Perbromid $C_5H_4N_5Br + HBr + 4Br(?)$. Dunkelrot. Geht bei längerem Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 120° oder beim Behandeln mit $NaHSO_3$ oder Ammoniak in das Hydrobromid des 2(oder 8)-Brom-adenins über (BR., KOSS., *H.* **16**, 5, 6; BR., *B.* **23**, 229; KR., *H.* **16**, 331). — $2C_5H_4N_5Br + H_2SO_4 + 6H_2O$ (BR., KOSS.). — $C_5H_4N_5Br + HNO_3$ (bei 110°) (BR., KOSS.). — Pikrat $C_5H_4N_5Br + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Nadeln. 250 cm^3 Wasser lösen bei 15—20° 0,0776 g (BR., KOSS.).

```
HN—CS
HC  C—N(CH3)
||  ||      >CH
N—C————N
```

7-Methyl-thiohypoxanthin $C_6H_6N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Schütteln mit wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 0° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid (E. FISCHER, *B.* **31**, 432, 441, 442). Das Hydrojodid bildet sich auch aus 7-Methyl-2-chlor-thiohypoxanthin beim Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (F., *B.* **31**, 435; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 861). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert bei 110° das Krystallwasser (F.). F: 310—311° (korr.) (F.). 1 Tl. löst sich in ca. 60 Tln. siedendem Wasser (F.). Leicht löslich in warmer Salzsäure (D: 1,07) (F.). Zeigt in wäßr. Lösung saure Reaktion (F.). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,16) 7-Methyl-hypoxanthin (F.; B. & S.). Liefert beim Schütteln mit Methyljodid in alkal. Lösung 7-Methyl-6-methylmercapto-purin (S. 395) (F.; B. & S.). — Hydrojodid. Gelbliche Prismen (F.). — Natriumsalz. Nadeln (F.). — Kaliumsalz. Nadeln (F.). — Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (F.).

```
HN—CS
ClC  C—N(CH3)
||   ||      >CH
N—C————N
```

7-Methyl-2-chlor-thiohypoxanthin $C_6H_5N_4ClS$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-purin beim Schütteln mit Kaliumhydrosulfid-Lösung bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* **31**, 434; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 860). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen (F.; B. & S.). 1 Tl. löst sich in ca. 800 Tln. siedendem Alkohol; sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und warmer starker Salzsäure (F.; B. & S.). — Wird beim Behandeln mit Oxydationsmitteln zersetzt (F.; B. & S.). Löst sich in Salpetersäure (D: 1,4), wobei vorübergehend eine dunkelbraune Färbung auftritt; beim Verdünnen mit wenig Wasser scheiden sich dann kleine glänzende Krystalle ab (F., B. & S.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid das Hydrojodid des 7-Methyl-thiohypoxanthins (F.; B. & S.). Spaltet beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure (D: 1,19) auf 125—130° Chlor und einen Teil des Schwefels ab (F.; B. & S.). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf 100° entsteht 7-Methyl-2-äthoxy-thiohypoxanthin (Syst. No. 4172) (F.). — Hydrochlorid. Nadeln (F.). — Ammoniumsalz. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (F.; B. & S.). — Kaliumsalz. Nadeln (F.). — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (F.).

```
     N=CH                      N=CH
I.  HC  C—NH            II.  HC  C—NH
    ||  ||    >CO            ||  ||    >C·OH
    N—C—NH                   N—C———N
```

4. ***8-Oxo-8.9-dihydro-purin*** bezw. ***8-Oxy-purin*** $C_5H_4ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 4.5-Diamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 324) beim Erhitzen mit Harnstoff auf 165° (ISAY, *B.* **39**, 259). Als Hydrojodid aus 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (S. 430) beim Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (E. FISCHER, ACH, *B.* **30**, 2213). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol oder Wasser). Schmilzt gegen 312° (unkorr.) (I.), gegen 317° (korr.) (F., A.; F., *B.* **32**, 476). Ist bei höherer Temperatur teilweise destillierbar (F., A.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 592,47 kcal/Mol (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 368). 1 Tl. löst sich in 12 Tln. siedendem Wasser (F., A.; F., *B.* **32**, 476, 498). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalilaugen und Ammoniak (F., A.). Die heiße wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer (F., A.). — Injektion von 8-Oxy-purin beim Frosch (Rana esculenta und Rana temporaria) verursacht Muskelstarre (SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2553). — Hydrojodid. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (F., A.). — Nitrat. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., A.). — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in warmer, sehr verdünnter Salzsäure (F., A.). — Chloroplatinat. Gelbrote Krystalle (F., A.).

```
N=CH
HC  C—N(CH3)
||  ||      >CO
N—C———NH
```

7-Methyl-8-oxo-8.9-dihydro-purin (7-Methyl-8-oxy-purin) $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 431) (E. FISCHER, *B.* **28**, 2491) und in geringer Menge aus der Verbindung $C_{10}H_7ON_8Cl_3$ (S. 431) (F., *B.* **32**, 273) beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 266—267° (korr.) (F., *B.* **28**, 2491; **32**, 477). 1 Tl. löst sich in 5—6 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **32**, 273, 477). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in überschüssigem Ammoniak, Alkalilaugen und verd. Mineralsäuren (F., *B.* **28**, 2491). — $C_6H_6ON_4 + AuCl_3$(?). Gelbes Pulver. Unlöslich in heißem Wasser (F., *B.* **28**, 2491). Geht beim Behandeln mit Salzsäure in die Verbindung $C_6H_6ON_4 + HCl + AuCl_3$ über. — $C_6H_6ON_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus 10%iger Salzsäure). Leicht löslich in warmer Salzsäure (F., *B.* **28**, 2491). Verliert beim Kochen mit Wasser wahrscheinlich 1 Mol HCl. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (F., *B.* **28**, 2491).

9-Methyl-8-oxo-8.9-dihydro-purin (9-Methyl-8-oxy-purin) $C_6H_6ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 431) beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphoniumjodid (E. FISCHER, *B.* **17**, 332). — Prismen (aus Alkohol). F: 233° (unkorr.) (F., *B.* **17**, 333; **32**, 476). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (F., *B.* **17**, 333). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (F., *B.* **17**, 333). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F., *B.* **17**, 333). — $C_6H_6ON_4 + HI$. Blättchen (aus Alkohol) (F., *B.* **17**, 333). — Chloroaurat. Gelbe Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., *B.* **17**, 333). — Chloroplatinat. Rotgelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (F., *B.* **17**, 333).

N=CH
HC C—NH>CO
N—C—N(CH₃)

7-Methyl-8-imino-8.9-dihydro-purin (7-Methyl-8-amino-purin) $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-8-amino-purin (S. 431) beim Erwärmen mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Zusatz von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **30**, 1857). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich erst bei hoher Temperatur unter teilweisem Schmelzen. 1 Tl. löst sich in 104 Tln. siedendem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Gibt keine Murexidreaktion. — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Hydrojodid. Krystalle. — Sulfat. Sehr leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroaurat. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure.

N=CH
HC C—N(CH₃)>C:NH
N—C—NH

7.9-Dimethyl-8-oxo-8.9-dihydro-purin $C_7H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (S. 432) beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad unter Zusatz von Phosphoniumjodid (E. FISCHER, *B.* **17**, 334). — Nadeln (aus Äther). F: 112° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther; fast unlöslich in Alkalilaugen (F., *B.* **17**, 334). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (F., *B.* **28**, 2495). — Injektion von 7.9-Dimethyl-8-oxo-8.9-dihydro-purin verursacht beim Frosch (Rana esculenta) Tetanus und Muskelstarre (SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2553). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (F., *B.* **17**, 334; **28**, 2495).

N=CH
HC C—N(CH₃)>CO
N—C—N(CH₃)

9-Äthyl-8-oxo-8.9-dihydro-purin (9-Äthyl-8-oxy-purin) $C_7H_8ON_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 9-Äthyl-2(oder 6)-jod-8-oxy-purin (S. 433) beim Kochen mit Zinkstaub in 60%igem Alkohol (ARMSTRONG, *B.* **33**, 2314). — Prismen (aus Wasser). F: 250—251° (korr.). Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser, viel schwerer in Alkohol. Sehr leicht löslich in konz. Säuren, verd. Alkalilaugen, schwer in starken Alkalilaugen. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Hydrojodid. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich in verd. Alkohol. — Kaliumsalz. Prismen. Schwer löslich in verd. Alkohol. — Chloroaurat. Gelbe Platten oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Rotgelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

N=CH
HC C—NH>CO
N—C—N(C₂H₅)

2.6-Dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (2.6-Dichlor-8-oxy-purin) $C_5H_2ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6.8-Trichlor-purin beim Kochen mit 20%iger Salzsäure oder mit Salpetersäure (D: 1,4) (E. FISCHER, *B.* **30**, 2223). Aus dem Kaliumsalz oder anderen Salzen der Harnsäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160—170° (F., ACH, *B.* **30**, 2209; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 94076; *C.* **1897** II, 1167; *Frdl.* **4**, 1256); ebenso auch aus freier Harnsäure (B. & S., D. R. P. 94286; *C.* **1898** I, 230; *Frdl.* **4**, 1257). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 350°, ohne zu schmelzen (F., A.). 1 Tl. löst sich in ca. 120 Tln. siedendem Alkohol und in ca. 1000 Tln. siedendem Wasser (F., A.). Leicht löslich in Alkalilaugen, wäßr. Ammoniak, Alkalicarbonat-Lösungen, konz. Schwefelsäure und heißer konzentrierter Salpetersäure, sehr schwer in konzentrierter siedender Salzsäure, fast unlöslich in verd. Mineralsäuren (F., A.). — Liefert beim Schütteln mit 50 Tln. Salzsäure (D: 1,19) im Rohr bei 120° Harnsäure (F., A., *B.* **30**, 2211). Beim Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid entsteht das Hydrojodid des 8-Oxy-purins (S. 429) (F., A., *B.* **30**, 2213). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° 2-Chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 480), mit wäßr. Ammoniak 8-Oxy-2.6-diamino-purin (Syst. No. 4156) (F., A., *B.* **30**,

N=CCl
ClC C—NH>CO
N—C—NH

2214, 2217; **32**, 490; B. & S., D. R. P. 96926; *Frdl.* **5**, 835, 836). Ist gegen längeres Erhitzen mit 1n-Kalilauge auf 100° verhältnismäßig beständig (F., *B.* **31**, 3272). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—155° 2.6.8-Trichlorpurin (F., *B.* **30**, 2221; B. & S., D. R. P. 96363; *C.* **1898** I, 1252; *Frdl.* **5**, 833). Bei Einw. von 1 Mol Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 1° entsteht 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (s. u.); beim Erwärmen mit Methyljodid in wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad oder in Methanol auf 100—110° oder beim Erhitzen des Bleisalzes mit Methyljodid und Äther auf 100—110° erhält man 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (S. 432) (F., A., *B.* **30**, 2211; B. & S., D. R. P. 96854; *C.* **1898** II, 159; *Frdl.* **5**, 834). — Ammoniumsalz. Blaßgelbe Blättchen (F., A., *B.* **30**, 2209). Leicht löslich in Wasser.

7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin) $C_6H_4ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (E. Fischer, *B.* **28**, 2490) oder mit verd. Kalilauge (F., *B.* **30**, 1847). Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin (S. 395) beim kurzen Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) (F., *B.* **30**, 1848). Aus 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (S. 430) durch Einw. von 1 Mol Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 1° (F., Ach, *B.* **30**, 2212; Boehringer & Söhne, D.R.P. 96854; *C.* **1898** II, 159; *Frdl.* **5**, 834). Aus 7-Methyl-harnsäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (F., *B.* **32**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 278° (korr., Zers.) (F., *B.* **28**, 2490). Leicht löslich in heißem Aceton, löslich in heißem Alkohol und Essigester, schwer löslich in Chloroform; leicht löslich in kalten Alkalilaugen und Ammoniak (F., *B.* **28**, 2490). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° 7-Methyl-harnsäure (F., A.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Zusatz von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad das Hydrojodid des 7-Methyl-8-oxy-purins (S. 429) (F., *B.* **28**, 2491). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 145—150° entsteht 7-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 480) (F., *B.* **31**, 109; B. & S., D.R.P. 99569; *C.* **1899** I, 462; *Frdl.* **5**, 849). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 155—160° 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin; beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid allein entsteht eine Verbindung $C_{10}H_7ON_8Cl_3$ (s. u.) (F., *B.* **32**, 271). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge auf 100° (F., *B.* **30**, 1847) oder beim Erhitzen des Bleisalzes mit Methyljodid auf 100° (F., *B.* **28**, 2490) 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (S. 432).

N=CCl
ClC C—N(CH3)>CO
N—C——NH

Verbindung $C_{10}H_7ON_8Cl_3$. *B.* Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (s. o.) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 155—160° (E. Fischer, *B.* **32**, 272). — Nadeln (aus Aceton). F: 281° (korr.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalilaugen. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Alkalilaugen oder mit alkoh. Kalilauge unter Gelbfärbung. Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid 7-Methyl-8-oxy-purin (S. 429).

9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin) $C_6H_4ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Eindampfen mit 20%iger Salzsäure (E. Fischer, *B.* **30**, 2224 Anm. 1) oder beim kurzen Kochen mit wäßr. Kalilauge (F., *B.* **30**, 1853; **31**, 3271; **32**, 488). Aus 9-Methyl-2.6-dichlor-8-äthoxy-purin (S. 395) beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) (F., *B.* **30**, 1855). Aus 9-Methyl-harnsäure (F., *B.* **17**, 330, 1778; **32**, 490) oder aus 3.9-Dimethyl-harnsäure (F., *B.* **32**, 270; vgl. F., *B.* **17**, 330) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 130° bezw. 145—155°. — Nadeln (aus Alkohol). F: 280—281° (korr.) (F., *B.* **32**, 270, 490). Ist unzersetzt flüchtig (F., *B.* **17**, 331). Leicht löslich in Alkalilaugen (F., *B.* **17**, 331). — Ist beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, mit Alkalilaugen oder mit einem Gemisch von Salzsäure und Kaliumchlorat beständig (F., *B.* **17**, 331). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 135—140° entsteht 9-Methyl-harnsäure (F., *B.* **17**, 1777). Gibt beim Erwärmen mit 20 Tln. rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphoniumjodid das Hydrojodid des 9-Methyl-8-oxy-purins (S. 430) (F., *B.* **17**, 332). Liefert bei längerem Erhitzen mit bei Zimmertemperatur gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140—150° 9-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 480) (F., *B.* **31**, 107). Beim Erhitzen mit der 25-fachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160—165° entsteht 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (F., *B.* **31**, 2568; vgl. F., *B.* **17**, 331). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid und 1n-Kalilauge unter Schütteln auf dem Wasserbad (F., *B.* **30**, 1855; **32**, 270) oder beim Erhitzen des Bleisalzes mit gleichen Teilen Methyljodid auf 100° (F., *B.* **17**, 333) 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin.

N=CCl
ClC C——NH>CO
N—C—N(CH3)

7-Methyl-2.6-dichlor-8-imino-8.9-dihydro-purin (7-Methyl-2.6-dichlor-8-amino-purin) $C_6H_5N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht beim Einleiten von NH_3

N=CCl
ClC C—N(CH3)>C:NH
N—C——NH

in die heiße alkoholische Lösung von 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (E. FISCHER, *B.* **30**, 1846, 1856). — Krystallpulver. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Fast unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen, löslich in starken Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen mit der 40-fachen Menge Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° 8-Amino-heteroxanthin (Syst. No. 4156). Beim Erwärmen mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter Zusatz von Phosphoniumjodid entsteht 7-Methyl-8-amino-purin (S. 430). — Gibt beim Abdampfen mit starker Salpetersäure keine Murexidreaktion. — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Sulfat. Nadeln. Leicht löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure. — Nitrat. Nadeln. Leicht löslich in heißer verdünnter Salpetersäure.

9-Methyl-2.6-dichlor-8-imino-8.9-dihydro-purin (?) (9-Methyl-2.6-dichlor-8-amino-purin (?)) $C_6H_5N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht neben 9-Methyl-2.8-dichlor-adenin beim Erhitzen von 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **32**, 267). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 314° (Zers.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus 5%iger Salzsäure).

N=CCl
ClC C——NH
N—C—N(CH₃) C:NH(?)

7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin $C_7H_6ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (S. 430) beim Erwärmen mit Methyljodid in wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad oder in Methanol auf 100—110° oder beim Erhitzen des Bleisalzes mit Methyljodid in Äther auf 100—110° (E. FISCHER, ACH, *B.* **30**, 2211; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96854; *C.* **1898** II, 159; *Frdl.* **5**, 834). Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 431) beim Erhitzen mit 1 Mol Methyljodid in n-Kalilauge im Rohr auf 100° (F., *B.* **30**, 1847); entsteht auch beim Erhitzen des Bleisalzes des 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purins mit Methyljodid im Rohr auf 100° (F., *B.* **28**, 2490). Aus 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 431) beim Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid in n-Kalilauge unter Schütteln auf dem Wasserbad (F., *B.* **30**, 1855; **32**, 270), in geringerer Ausbeute beim Erhitzen des Bleisalzes mit Methyljodid auf 100° (F., *B.* **17**, 333). Aus 3.7.9-Trimethyl-harnsäure beim Erhitzen mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid und 4 Tln. Phosphoroxychlorid im Rohr auf 145—150° unter Schütteln (F., *B.* **28**, 2494; **32**, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (korr.) (F., *B.* **32**, 271, 491). Unlöslich in kalten Alkalilaugen (F., *B.* **17**, 334). — Beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure auf 130° entsteht 7.9-Dimethyl-harnsäure (F., *B.* **17**, 1780; **28**, 2495; **32**, 463). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad unter Zusatz von Phosphoniumjodid 7.9-Dimethyl-8-oxo-8.9-dihydro-purin (S. 430) (F., *B.* **17**, 334). Liefert beim Kochen mit der 10-fachen Menge n-Kalilauge 7.9-Dimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin (S. 481) (F., ACH, *B.* **32**, 255). Gibt beim Schütteln mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40° 7.9-Dimethyl-6(oder 2)-chlor-2(oder 6)-äthoxy-8-oxo-dihydropurin (Syst. No. 4172), beim Kochen 7.9-Dimethyl-2.6-diäthoxy-8-oxo-dihydropurin (Syst. No. 4172) (F., *B.* **17**, 335).

N=CCl
ClC C—N(CH₃)
N—C—N(CH₃) CO

9-Äthyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (9-Äthyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin) $C_7H_6ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 9-Äthyl-harnsäure beim Schütteln mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr bei 130—140° (ARMSTRONG, *B.* **33**, 2312). — Prismen (aus Alkohol). F: 263—266° (korr.). Löslich in ca. 900 Tln. siedendem Wasser, viel leichter löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verdünnten, sehr schwer in konz. Alkalilaugen. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,95) unter Zusatz von Phosphoniumjodid auf 60° 9-Äthyl-2(oder 6)-jod-8-oxy-purin (S. 433).

N=CCl
ClC C——NH
N—C—N(C₂H₅) CO

9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin) $C_{11}H_6ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, v. LOEBEN, *B.* **33**, 2279). Aus 9-Phenyl-harnsäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (FI., *B.* **33**, 1707). — Nadeln (aus Eisessig). F: 323° (korr.) (FI.). Ist in kleiner Menge fast unzersetzt destillierbar (FI.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und Äther; schwer löslich in warmer konzentrierter Salzsäure, leicht in konz. Schwefelsäure bei 100° und in heißem verdünntem Ammoniak (FI.). — Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und gegen Salpetersäure (D: 1,4): FI., *B.* **33**, 1708. Liefert beim Erhitzen mit bei Zimmertemperatur gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145° 9-Phenyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 481) und 9-Phenyl-6-chlor-8-oxy-2-amino-purin (S. 478) (FOURNEAU, *B.* **34**, 116). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 140° entsteht 9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin (FI., v. L.). — Ammoniumsalz. Prismen oder Tafeln (FI.). — Alkalisalze. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkalilaugen (FI.).

N=CCl
ClC C——NH
N—C—N(C₆H₅) CO

9-Phenyl-2.6-dichlor-8-imino-8.9-dihydro-purin (?) (9-Phenyl-2.6-dichlor-8-amino-purin (?)) $C_{11}H_7N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von 9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin mit alkoh. Ammoniak auf 60°, neben 9-Phenyl-2.8-dichlor-adenin (S. 428) (FOURNEAU, *B.* **34**, 112, 114). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt gegen 327°.

N=CCl / ClC C—NH>C:NH (?) / N—C—N(C_6H_5)

9-Äthyl-2 (oder 6)-jod-8-oxo-8.9-dihydro-purin (9-Äthyl-2 (oder 6)-jod-8-oxy-purin) $C_7H_7ON_4I$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Äthyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 432) beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,95) unter Zusatz von Phosphoniumjodid auf 60° (ARMSTRONG, *B.* **33**, 2313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247—248° (korr.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Mäßig löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in 60%igem Alkohol 9-Äthyl-8-oxy-purin (S. 430).

I. N=CH / IC C—NH>CO / N—C—N(C_2H_5)   II. N=CI / HC C—NH>CO / N—C—N(C_2H_5)

8-Thion-8.9-dihydro-purin bezw. 8-Mercapto-purin $C_5H_4N_4S$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 4.5-Diamino-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 324) beim Erhitzen mit Thioharnstoff auf 220° im Kohlendioxyd-Strom (ISAY, *B.* **39**, 260). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 268°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Wasser. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, schwer in Salzsäure. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

III. N=CH / HC C—NH>CS / N—C—NH   IV. N=CH / HC C—NH>C·SH / N—C—N

7-Methyl-8-thion-8.9-dihydro-purin (?) (7-Methyl-8-mercapto-purin (?)) $C_6H_6N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht neben 7-Methyl-thiohypoxanthin beim Schütteln von 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 0° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid (E. FISCHER, *B.* **31**, 432, 441, 442). — Blättchen (aus Wasser). F: 248—249° (korr.). Löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure, Alkalilaugen und Ammoniak. — Wird durch warme verdünnte Salpetersäure oxydiert. — Hydrochlorid. Prismen oder Platten (aus verd. Salzsäure). — Ammoniumsalz. Prismen.

N=CH / HC C—N(CH_3)>CS (?) / N—C—NH

2. Oxo-Verbindungen $C_6H_6ON_4$.

1. ***4-Oxo-6-methyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin* bezw. *4-Oxy-6-methyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Methyl-triazopyridazin-hydroxylsäure") $C_6H_6ON_4$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2.4-triazol mit Acetessigester, zuletzt auf 160—170° (BÜLOW, *B.* **42**, 2597, 3555; B., HAAS, *B.* **43** [1910], 1978). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 338°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, kaum löslich oder unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Löslich in kalter, sehr verdünnter Natronlauge, fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Verhält sich bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische Säure. Gibt mit Ferrichlorid in Wasser oder Alkohol eine weinrote Färbung. — $NaC_6H_5ON_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B.; B., H.). — Schwermetallsalze: B., *B.* **42**, 2599.

V. H_2C—CO—C=N / CH_3·C=N—N—CH>N   VI. OH / HC=C—C=N / CH_3·C=N—N—CH>N

2. ***7-Oxo-5-methyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin* bezw. *7-Oxy-5-methyl-1.3.4-triaza-indolizin*** („Methyl-triazopyrimidin-hydroxylsäure") $C_6H_6ON_4$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Aus 3-Amino-1.2.4-triazol beim Kochen mit Acetessigester in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4642). — Nadeln (aus Alkohol, Wasser oder Eisessig). F: 271°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Schwer oder kaum löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Toluol, Xylol und Ligroin. Leicht löslich in Alkalilaugen. Verhält sich bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische Säure. — Metallsalze: B., H.

VII. CH_3·C=N—C=N / H_2C—CO—N—N>CH   VIII. CH_3·C=N—C=N / HC=C(OH)—N—N>CH

3. ***2-Oxo-6-methyl-2.3-dihydro-purin*** bezw. ***2-Oxy-6-methyl-purin*** $C_6H_6ON_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Oxo-6-imino-5-formimino-4-methyl-hexahydropyrimidins(?) (Bd. XXIV, S. 479) beim Erhitzen auf 200° (JOHNS, *Am.* **41**, 65). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei ca. 280°, wird bei ca. 300° schwarz und ist bei 345° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak. — Die wäßr. Lösung gibt mit Mercurichlorid einen Niederschlag.

I. OC<N=C·CH₃>C—NH>CH / HN—C——N (Formel I) II. HO·C (Formel II)

2-Imino-6-methyl-2.3-dihydro-purin bezw. **2-Amino-6-methyl-purin** $C_6H_7N_5$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 2.6-Diimino-5-formimino-4-methyl-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 479) bei schnellem Erhitzen auf 300° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1256). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol. — Salze: G., C.

III. HN:C (Formel III) IV. H_2N·C (Formel IV)

4. ***8-Oxo-6-methyl-8.9-dihydro-purin*** bezw. ***8-Oxy-6-methyl-purin*** $C_6H_6ON_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidin beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1247). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Sintert bei 325°, schmilzt gegen 345°. Ist sublimierbar. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkalilaugen. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — $C_6H_6ON_4 + HCl + AuCl_3$. Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich zwischen 230° und 260°. Mäßig löslich in kaltem Wasser.

V. (…>CO) VI. (…>C·OH)

8-Thion-6-methyl-8.9-dihydro-purin bezw. **8-Mercapto-6-methyl-purin** $C_6H_6N_4S$, Formel VII bezw. VIII, bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidin beim Erhitzen mit Thioharnstoff auf 170—235° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1248). — Krystalle. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Rückstand. Zersetzt sich gegen 340°. Kaum löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen.

VII. (…>CS) VIII. (…>C·SH)

3. **4-Oxo-5.6-dimethyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin** bezw. **4-Oxy-5.6-dimethyl-2.3.7-triaza-indolizin** („Dimethyl-triazopyridazinhydroxylsäure") $C_7H_8ON_4$, Formel IX bezw. X. *B.* Aus 4-Amino-1.2.4-triazol beim Kochen mit α-Methyl-acetessigester in Eisessig (BÜLOW, *B.* **42**, 2599, 3555). — Nadeln (aus Wasser). F: 252°. Sehr schwer löslich in Äther und siedendem Benzol, löslich in Essigester, leicht löslich in Alkohol, Aceton und siedendem Wasser, sehr leicht in Chloroform. Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische Säure. — Salze: B.

IX. CH_3·HC<CO>C=N / CH_3·C=N—N—CH>N X. CH_3·C(OH)=C…

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{10}ON_4$.

1. ***3-Methyl-4-[5-methyl-Δ^5-pyrazolinyliden-(3)]-pyrazolon-(5)***

$C_8H_{10}ON_4$ = CH_3·C——CH_2 / N·NH·C=C——C·CH_3 / OC·NH·N bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dehydracetsäure (Bd. XVII, S. 559) bei Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat (STOLLÉ, *B.* **38**, 3031). — Krystalle. F: 260°. Löslich in Alkohol, schwerer löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Äther. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen, wird durch Säurezusatz aus diesen Lösungen gefällt und löst sich wieder in überschüssiger Säure.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2-phenyl-5-methyl-Δ^5-pyrazolinyliden-(3)]-pyrazolon-(5)

$C_{20}H_{18}ON_4$ = CH_3·C——CH_2 / N·N(C_6H_5)·C=C——C·CH_3 / OC·N(C_6H_5)·N bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol Dehydracetsäure bei Einw. von 2 Mol salzsaurem Phenylhydrazin, neben der Verbin-

dung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C:CH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\\ \quad O\cdot CO\cdot C—C(CH_3)\end{array}\!>\!N$ (Syst. No. 4547) (STOLLÉ, *B.* **38**, 3030). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen im trocknen Luftstrom auf 250° (MOHR, *B.* **38**, 2578; vgl. JONESCU, GEORGESCU, *Bl.* [4] **41** [1927], 1515). — Nadeln (aus Anilin) oder Prismen (aus Xylol). F: 260° (ST.; M.). Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig und siedendem Anilin, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Chloroform, Benzol und Xylol; 1 g Substanz löst sich in 260—300 cm^3 siedendem Xylol und in 50 cm^3 absolutem siedendem Alkohol (M.). Leicht löslich in Alkalilaugen und konz. Salzsäure, löslich in Alkalicarbonat-Lösungen, sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (M.; ST.). Wird aus der kalten alkalischen Lösung durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt (M.). — Wird von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung auch beim Kochen nicht reduziert (ST.). Zeigt die Pyrazolin-Reaktion (ST.). — $AgC_{20}H_{17}ON_4$. Niederschlag (ST.).

2. ***5-Oxo-3.3′-dimethyl-4.5 (bezw. 2.5)-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′), 3-Methyl-4-[3-methyl-pyrazolyl-(4)]-pyrazolon-(5)*** $C_8H_{10}ON_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C——C——HC——C\cdot CH_3\\ N\cdot NH\cdot CH \quad OC\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C——C——C{=}C\cdot CH_3\\ N\cdot NH\cdot CH \quad OC\cdot NH\cdot NH\end{array}$ bezw. weitere desmotrope Formen.

1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-3.3′-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′), 1-Phenyl-3-methyl-4-[1-phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-pyrazolon-(5) $C_{20}H_{17}ON_4Cl$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C——C——HC——C\cdot CH_3\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Bis-phenylmethylpyrazolon (S. 484) bei längerem Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140—150° (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 59, 60). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Eisessig + Wasser). F: 240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, leichter in heißem Eisessig und heißem Alkohol. Löslich in Natronlauge und konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° ein Gemisch von 1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-2.3.3′-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′)-jodmethylat-(2′) (s. u.) und nicht näher beschriebenem 1.1′-Diphenyl-5′-jod-5-oxo-2.3.3′-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′)-jodmethylat-(2′), beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Behandeln der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid nur 1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-2.3.3′-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′)-jodmethylat-(2′) (s. u.).

1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-2.3.3′-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′)-hydroxymethylat-(2′) $C_{22}H_{23}O_2N_4Cl$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C——C——C{=}C\cdot CH_3\\ (HO)(CH_3)N\cdot N(C_6H_5)\cdot CCl \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-3.3′-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′) mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Kaliumjodid (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 61). — Das Jodid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem starkem Ammoniak im Rohr auf 130—140° „Antiiminopyrin" (S. 486) (M., R., SCH., *A.* **354**, 75), mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge „Bisantipyrin" (S. 486) (M., R., SCH., *A.* **354**, 62), mit Natriumhydrosulfid in wäßr. Lösung „Antithiopyrin" (S. 488) (M., R., SCH., *A.* **354**, 64), mit Kaliumsulfit in wäßr. Lösung im Rohr auf 130° „Antithiopyrintrioxyd" (S. 581) (M., R., SCH., *A.* **354**, 68), mit ca. 2 Mol Anilin auf 100—110° „Antianilopyrin" (S. 486), auf 180° bis 200° 1.1′-Diphenyl-5-oxo-5′-phenylimino-2.3.3′-trimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′) (S. 485) (M., R., SCH., *A.* **354**, 68, 73). — Chlorid $C_{22}H_{22}OClN_4\cdot Cl$. *B.* Aus dem Jodid beim Kochen mit Silberchlorid in wäßr. Lösung (M., R., SCH., *A.* **354**, 63). Nadeln. F: 213°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{22}H_{22}OClN_4\cdot I$. Blättchen mit $4H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Wasser bei 115°. F: 203°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{22}H_{22}OClN_4\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 236°. — $C_{22}H_{22}OClN_4\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen.

3. ***7-Oxo-5-methyl-6-äthyl-6.7-dihydro-1.3.4-triaza-indolizin*** bezw. ***7-Oxy-5-methyl-6-äthyl-1.3.4-triaza-indolizin*** („Methyl-äthyl-triazo-pyrimidin-hydroxylsäure") $C_8H_{10}ON_4$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3-Amino-1.2.4-triazol beim Kochen mit α-Äthyl-acetessigester in Eisessig (BÜLOW, HAAS, *B.* **42**, 4643). — Nadeln (aus Alkohol, Wasser oder Aceton). F: 268°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in heißem Essigester, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Toluol und Ligroin. Löslich in verd. Alkalilaugen. Verhält sich wie eine einbasische Säure. — Salze: B., H.

I. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N—C{=}N\\ C_2H_5\cdot HC—CO—N—N\end{array}\!>\!CH$ II. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{=}N—C{=}N\\ C_2H_5\cdot C{=}C(OH)—N—N\end{array}\!>\!CH$

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_4$.

6-Oxo-3-phenyl-1.2.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_8H_8ON_4$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot NH}{NH—N}>C\cdot C_6H_5$.

6-Thion-2.3-diphenyl-1.2.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin bezw. **6-Mercapto-3.4-diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_{14}H_{12}N_4S$ = $SC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot N(C_6H_5)}{NH———N}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $HS\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot N(C_6H_5)}{NH———N}>C\cdot C_6H_5$ bezw. weitere desmotrope Form. *B.* Aus 2-Jod-5-methylmercapto-2.3-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. No. 4510) beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (BUSCH, KAMPHAUSEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 67, 233). — Nadeln (aus Benzol). F: 208°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in Chloroform. Löst sich in Natronlauge und Soda-Lösung mit gelber Farbe.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_4$.

5-Benzoyl-tetrazol $C_8H_6ON_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot C═══N\\ \quad\quad\quad HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot C———N\\ \quad\quad\quad N\cdot NH\cdot N\end{array}$.

2.3-Diphenyl-5-benzoyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot C————N\\ \quad\quad\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH\end{array}$. — Chlorid $C_{20}H_{15}ON_4\cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine kalte, mit alkoh. Salzsäure versetzte Lösung von N.N'-Diphenylformazylphenylketon in Chloroform (WEDEKIND, *B.* 30, 2998). Gelbliche Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 220—225°. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in warmem Alkohol, Wasser und Eisessig. Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon [rotbraun; F: 104—108° (Zers.)].

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_4$.

Oxo-Verbindungen $C_{11}H_8ON_4$.

1. ***4-Oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-2.3.7-triaza-indolizin*** bezw. ***4-Oxy-6-phenyl-2.3.7-triaza-indolizin*** („Phenyl-triazopyridazin-hydroxylsäure") $C_{11}H_8ON_4$, Formel I bezw. II.

I. $H_2C<^{CO}>C═N>N$, $C_6H_5\cdot C═N—N—CH$ II. OH; $HC═C—C═N>N$, $C_6H_5\cdot C═N—N—CH$

B. Aus 4-Amino-1.2.4-triazol bei 18-stdg. Kochen mit Benzoylessigester in Eisessig (BÜLOW, *B.* 42, 2601, 3555). Die Verbindung mit 4-Acetamino-1.2.4-triazol (s. u.) entsteht bei 48-stdg. Kochen von ca. 2 Mol 4-Amino-1.2.4-triazol mit Benzoylessigester in Eisessig (B., *B.* 42, 2601). — Nadeln (aus Methanol). F: 282°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in Aceton und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische Säure. Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine weinrote Färbung. — $NaC_{11}H_7ON_4$. Gibt mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge. — Verbindung mit 4-Acetamino-1.2.4-triazol $C_{11}H_8ON_4 + C_4H_6ON_4$. Nadeln. F: 243—244°. Wird beim Kochen mit Alkohol oder beim Behandeln mit verd. Alkalilaugen in die Komponenten gespalten.

2. ***6-Oxo-2-phenyl-1.6-dihydro-purin*** bezw. ***6-Oxy-2-phenyl-purin*** $C_{11}H_8ON_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, ***2-Phenyl-hypoxanthin.***

III. $HN—CO$; $C_6H_5\cdot C\quad C—NH>CH$; $N—C——N$ IV. $N═C\cdot OH$; $C_6H_5\cdot C\quad C—NH>CH$; $N—C——N$

B. Aus 4-Oxy-5.6-diamino-2-phenyl-pyrimidin beim Kochen mit der 8—10-fachen Menge Ameisensäure (D: 1,2) (TRAUBE, HERRMANN, *B.* 37, 2270). — Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° 6-Chlor-2-phenyl-purin.

6-Imino-2-phenyl-1.6-dihydro-purin bezw. **6-Amino-2-phenyl-purin** $C_{11}H_9N_5$, I. bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **2-Phenyl-adenin.** *B.* Aus 6-Chlor-2-phenyl-purin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140° (TRAUBE, HERRMANN, *B.* **37**, 2271). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral.

I. $C_6H_5\cdot C$ … HN—C:NH, C—NH>CH, N—C—N (Strukturformel)   II. $C_6H_5\cdot C$ … N=C·NH₂, C—NH>CH, N—C—N (Strukturformel)

3. *6'-Oxo-5'-methyl-1'.6'-dihydro-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin]*[1]) bezw. *6'-Oxy-5'-methyl-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin]*[1]) $C_{11}H_8ON_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 2.3-Diamino-chinoxalin und Brenztraubensäure in siedender alkoholischer Lösung (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4041). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Kalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber, in anderen Mineralsäuren mit gelblicher Farbe.

III. (Strukturformel: N=C·CH₃, NH·CO)   IV. (Strukturformel: N, N, ·CH₃, ·OH)

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_4$.

Phenyl-[3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan $C_{15}H_{14}ON_4$ = $CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_5):C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot NH\cdot CH$ $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Form.

Phenyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan $C_{27}H_{22}ON_4$ = $CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_5):C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus Phenyl-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan (S. 503) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 372). — Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Unlöslich in Natronlauge, löslich in konz. Salzsäure. Wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser gefällt. — Gibt mit rauchender Salpetersäure ein bei 235—243° schmelzendes Gemisch von Mononitroverbindungen $C_{27}H_{21}O_3N_5$. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Natronlauge oder Ammoniak oder bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Phenyl-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 505). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in der doppelten Menge Methanol im Rohr auf dem Wasserbad ein Bis-jodmethylat (s. u.), beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid allein auf 110° das Perjodid des Bis-jodmethylats (s. u.). — $C_{27}H_{22}ON_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 218°. — $C_{27}H_{22}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 260°.

Phenyl-{1-[4(?)-brom-phenyl]-3-methyl-pyrazolyl-(4)}-{1-[4(?)-brom-phenyl-]5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)}-methan $C_{27}H_{20}ON_4Br_2$ = $CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_5):C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CH$ $OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N$. *B.* Das Perbromid entsteht aus Phenyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig; man zerlegt das Perbromid durch heiße verdünnte Natronlauge (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 373). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol + Benzol). F: 219°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Eisessig. — Perbromid $C_{27}H_{20}ON_4Br_2 + 3Br$. Gelbe Nadeln.

Verbindung $C_{29}H_{30}O_3N_4$ = $CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_5):C$——$C\cdot CH_3$ / $(OH)(CH_3)N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ (?) bezw. desmotrope Form. — Dijodid $C_{29}H_{28}ON_4I_2$. *B.* Aus Phenyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol im Rohr im Wasserbad (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 373). Krystalle mit $3H_2O$ (aus verd. Alkohol). — Perjodid $C_{29}H_{28}ON_4I_2 + 3I$.

[4-Chlor-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan $C_{27}H_{21}ON_4Cl$ = $CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_4Cl):C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-bis-[1-phenyl-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan (S. 504) bei 10-stdg. Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 145° (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid und nachfolgender Behandlung mit Alkalilauge [4-Chlor-phenyl]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 505).

[2-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan $C_{27}H_{21}O_3N_5$ =
$CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2):C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $\quad$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan (S. 504) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 377). — Grünliche Krystalle. F: 237°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid und nachfolgender Behandlung mit Alkalilauge [2-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 505).

[3-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan $C_{27}H_{21}O_3N_5$ =
$CH_3\cdot C$——$C\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2):C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH$ $\quad$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus [3-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan (S. 504) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 377). — Krystalle. F: 240°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und nachfolgender Behandlung mit Alkalilauge [3-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 505).

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_4$.

Oxo-Verbindung $C_{15}H_{12}ON_4$, „Cycloformazylmethylketon", s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und einer alkal. Lösung von Acetessigsäure bei 0° (WEDEKIND, *A.* **300**, 249; vgl. LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 734). — Braunrotes Pulver. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther, löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Schmutziggrün umschlägt; wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausgefällt.

HN—C_6H_4—C_6H_4—N (?)
N═C(CO·CH_3)—N

Phenylhydrazon $C_{21}H_{18}N_6 = N_4C_{12}H_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Chloroform + Eisessig auf dem Wasserbad (WEDEKIND, *A.* **300**, 251). — Hellbraunes Pulver (aus Chloroform + Ligroin). F: 205—210°. Löst sich in Chloroform mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_4$.

Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}ON_4$.

1. ***Bis-[4(oder 3)-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(3 oder 4)]-keton*** $C_{19}H_{18}ON_4$ =
$C_6H_5\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot C$——$CH\cdot C_6H_5$ $\quad$ oder $\quad$ $C_6H_5\cdot C$——$CH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$
$H_2C\cdot NH\cdot N$ $\quad$ $N\cdot NH\cdot CH_2$ $\qquad\qquad$ $N\cdot NH\cdot CH_2$ $\quad$ $H_2C\cdot NH\cdot N$
(vgl. a. No. 2). *B.* Aus Dibenzalaceton bei längerer Einw. von Diazomethan in absol. Äther, neben einer isomeren Verbindung (s. u.) (AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 233; *G.* **36** II, 55). — Gelbe Krystalle. F: 174—176°. Löslich in heißem Chloroform. Zeigt neutrale Reaktion. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die in Orangerot übergeht. — Reduziert alkalische Kaliumpermanganat-Lösung.

2. ***Bis-[3(oder 4)-phenyl-Δ^2-pyrazolinyl-(4 oder 3)]-keton*** $C_{19}H_{18}ON_4$ =
$C_6H_5\cdot C$——$CH\cdot CO\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$ $\quad$ oder $\quad$ $C_6H_5\cdot HC$——$C\cdot CO\cdot C$——$CH\cdot C_6H_5$
$N\cdot NH\cdot CH_2$ $\quad$ $H_2C\cdot NH\cdot N$ $\qquad\qquad$ $H_2C\cdot NH\cdot N$ $\quad$ $N\cdot NH\cdot CH_2$
(vgl. a. No. 1). *B.* Aus Dibenzalaceton bei längerer Einw. von Diazomethan in absol. Äther, neben

einer isomeren Verbindung (S. 438) (AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 233; *G.* **38** II, 55). — Gelbe Krystalle. F: 214—216°. Unlöslich in heißem Chloroform. Zeigt neutrale Reaktion. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die in Orangerot übergeht. — Reduziert alkalische Kaliumpermanganat-Lösung.

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_4$.

6′.7″(oder 7′.6″)-Dimethyl-[dichinoxalino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)][1]**, 6.6′(oder 7.7′)-Dimethyl-3.3′-carbonyl-dichinoxalyl-(2.2′)** $C_{19}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Leukonsäure (Bd. VII, S. 905) in wäßr. Lösung beim Behandeln mit salzsaurem 3.4-Diamino-toluol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 776). — Goldgelbe, chloroformhaltige Nadeln (aus Chloroform). Verliert erst gegen 140° alles Chloroform. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimiert teilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in warmem Chloroform. Löst sich in konz. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe und wird durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung unverändert ausgefällt.

Phenylhydrazon $C_{25}H_{18}N_6 = N_4C_{19}H_{12}(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus 6.6′(oder 7.7′)-Dimethyl-3.3′-carbonyl-dichinoxalyl-(2.2′) beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 777). — Zinnoberrote Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}ON_4$.

4.4′-Di-[benzimidazyl-(2)]-benzophenon $C_{27}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure bei der Destillation unter Luftabschluß (STODDARD, *B.* **11**, 296; BRÜCKNER, *A.* **205**, 121; HÜBNER, *A.* **210**, 340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 277° (ST.; B.; H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalilaugen, leicht löslich in verd. Salzsäure (ST.; B.; H.). — $C_{27}H_{18}ON_4 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in konz. Salzsäure (ST.; B.; H.). — $C_{27}H_{18}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb; unlöslich in Wasser (ST.; B.; H.).

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-60}ON_4$.

Bis-[1.2;3.4-dibenzo-phenazinyl-(6)]-keton $C_{41}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.3′.4′-Tetraamino-benzophenon beim Erwärmen mit Phenanthrenchinon in Eisessig auf dem Wasserbad (CONSONNO, *G.* **34** I, 381). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe.

9.9′-Bis-hydroxyphenylat $C_{53}H_{34}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 3.3′-Diamino-4.4′-dianilino-benzophenon beim Erwärmen mit Phenanthrenchinon in Alkohol + Eisessig auf dem Wasserbad (CONSONNO, *G.* **34** I, 379). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 220°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Schwefelsäure. — Hydrochlorid. Gelbrote Krystalle. Löslich in Wasser.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2N_4$.

1. 3.6-Dioxo-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin, Urazin[1]) $C_2H_4O_2N_4$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot NH\\NH\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$ (Ringbezifferung: 6, 5, 4, 3, 1, 2).

1.4(oder 1.5)-Diphenyl-urazin $C_{14}H_{12}O_2N_4$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$ oder $OC\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\cdot NH\\N(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-semicarbazid für sich auf ca. 170° (ROLLA, *G.* **38** I, 344). — Krystallinisches Pulver. F: 235°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid das Monoacetylderivat des 4-Anilino-1-phenyl-urazols (S. 208).

1.5(oder 1.4)-Diphenyl-urazin $C_{14}H_{12}O_2N_4$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\cdot NH\\N(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$ oder $OC\!<\!\begin{smallmatrix}NH\cdot N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PERATONER, SIRINGO, *G.* **22** II, 102). — *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf Natriumphenylhydrazin in Benzol (P., S., *G.* **22** II, 101). — Amorphes Pulver. F: 148—150°. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform.

4-Phenyl-1.2-dibenzyl-urazin $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}NH\text{———————}N(C_6H_5)\\N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}\!>\!CO$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (BUSCH, *B.* **34**, 2320). — *B.* Aus 2-Phenyl-4.5-dibenzyl-carbohydrazid-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. XV, S. 542) beim Erhitzen für sich auf 250° oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (B., *B.* **34**, 2319, 2320). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, warmem Eisessig und siedendem Benzol, schwer in Äther.

2.4(oder 2.5)-Diphenyl-1-acetyl-urazin $C_{16}H_{14}O_3N_4$ = $OC\!<\!\begin{smallmatrix}NH\text{————}N(C_6H_5)\\N(CO\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\!>\!CO$ oder $OC\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\text{————}NH\\N(CO\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\!>\!CO$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (PERATONER, SIRINGO, *G.* **22** II, 103). — *B.* Beim Erwärmen von 1.5(oder 1.4)-Diphenyl-urazin mit Acetanhydrid (P., S., *G.* **22** II, 103). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2. Carbonyl-[hydrazinoessigsäure-hydrazid] $C_3H_6O_2N_4$ = $\begin{smallmatrix}OC\cdot NH\cdot NH\\|\\H_2C\cdot NH\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$.

Carbonyl-[(α-phenyl-hydrazino)-essigsäure-(α-phenyl-hydrazid)] $C_{15}H_{14}O_2N_4$ = $\begin{smallmatrix}OC\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\\|\\H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäure-[α-phenyl-hydrazid] (Bd. XV, S. 412) in Toluol (RUPE, HEBERLEIN, ROESLER, *A.* **301**, 87). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Toluol, unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Unlöslich in Alkalilaugen. Löslich in konz. Säuren; beim Kochen der sauren Lösung tritt Zersetzung ein.

3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_8O_2N_4$.

1. ***N^β.N^β′-Oxalyl-äthylendihydrazin*** $C_4H_8O_2N_4$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\\|\qquad\qquad\quad|\\H_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\end{smallmatrix}$.

$N^{\alpha}.N^{\alpha'}$-Diphenyl-$N^{\beta}.N^{\beta'}$-oxalyl-äthylendihydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_4$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\\|\qquad\qquad\qquad\quad|\\H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus oxalsaurem α.α′-Äthylen-bis-phenylhydrazin beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (MICHAELIS, BURCHARD, *A.* **254**, 124). — Amorphes Pulver.

[1]) Zum Namen Urazin vgl. BUSCH, *B.* **34**, 2315.

2. *Bis-[hydrazinoessigsäure]-dilactam, „Hydraziglykolid“* $C_4H_8O_2N_4$ = $\begin{array}{l}OC\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\end{array}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Wasser bestimmt (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 370). — *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäurehydrazid auf 170—175° (C., SCH., *J. pr.* [2] **51**, 369). — Nadeln oder Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 205—206°. Nicht unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser von 20°, fast unlöslich in Wasser von 0°; leicht löslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter stürmischer Gasentwicklung. Bleibt beim Kochen mit Alkalilaugen oder verd. Säuren unverändert; beim Kochen mit konz. Schwefelsäure tritt Zersetzung ein. — $C_4H_8O_2N_4 + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 40—42°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. **$N^{\beta}.N^{\beta'}$-Succinyl-äthylendihydrazin** $C_6H_{12}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\end{array}$.

$N^{\alpha}.N^{\alpha'}$-Diphenyl-$N^{\beta}.N^{\beta'}$-succinyl-äthylendihydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol α.α'-Äthylen-bis-phenylhydrazin mit 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid auf 180° (MICHAELIS, BURCHARD, *A.* **254**, 123). — Pulver. F: ca. 126°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_3N_4$ (vielleicht $C_6H_5\cdot N(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Pulver; F: 137—140°).

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_4$.

1. **3.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_2H_2O_2N_4$ = $OC{<}{\begin{array}{c}NH\cdot NH\\ N{=}N\end{array}}{>}CO$.

3-Imino-6-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin bezw. **3-Amino-6-oximino-1.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin** $C_2H_4ON_6$ = $HN{:}C{<}{\begin{array}{c}NH\cdot NH\\ N{=}N\end{array}}{>}C{:}N\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C{<}{\begin{array}{c}N\cdot NH\\ N{=}N\end{array}}{>}C{:}N\cdot OH$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Aminoazaurolsäure (Bd. III, S. 121) mit verd. Salzsäure (WIELAND, BAUER, *B.* **40**, 1686). — $C_2H_4ON_6 + HCl$. Orangegelb. Zersetzt sich oberhalb 350°. — $AgC_2H_3ON_6$. Dunkelroter Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure.

3.6-Dioximino-1.2.3.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin $C_2H_4O_2N_6$ = $HO\cdot N{:}C{<}{\begin{array}{c}NH\cdot NH\\ N{=}N\end{array}}{>}C{:}N\cdot OH$ s. Bd. III, S. 97.

2. **Dioxo-hexahydro-[imidazolo-4'.5':4.5-imidazol]**[1]**), α.β; α.β-Diureylen-äthan**[2]**), „Glyoxaldiurein“**, meist **„Acetylendiurein“** genannt (**Glykoluril, Acetylenharnstoff**) $C_4H_6O_2N_4$ = $OC{<}{\begin{array}{c}NH\cdot CH\cdot NH\\ NH\cdot CH\cdot NH\end{array}}{>}CO$. In diesem Handbuch werden die vom Namen Acetylendiurein abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema beziffert; vgl. hierzu STELZNERS Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. III, S. (49), (56), (57). — *B.* Aus Glyoxal und Harnstoff in wäßr. Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure (SCHIFF, *A.* **189**, 157; *G.* **7**, 352; vgl. SIEMONSEN, *A.* **333**, 111; BEHREND, MEYER, RUSCHE, *A.* **339**, 4). Beim Erhitzen eines Gemisches aus Glyoxal und Harnstoff mit wäßr. Blausäure auf 90—100° (BÖTTINGER, *B.* **10**, 1923). Beim Erhitzen von Harnstoff mit β.β.β-Trichlor-milchsäure in wäßr. Lösung (PINNER, *B.* **17**, 1997, 1999). Beim Erhitzen von Mesoxalaldehydsäure mit Harnstoff in verd. Salzsäure (FENTON, *Chem. N.* **90**, 155; *Soc.* **87**, 814; *C.* **1905** I, 925). Bei der Einw. von 1%igem Natriumamalgam auf Allantoin in schwach schwefelsaurer Lösung (RHEINECK, *A.* **134**, 220). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 300° (BILTZ, *B.* **40**, 4810). Verknistert beim Erhitzen auf dem Uhrglas (Bö., *B.* **10**, 1923). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (SCH.), unlöslich

(Schema: OC<5 (6,4) NH—CH—NH / NH—CH—NH (7,8) 1,3 >CO, Ring-Bezifferung 1–8)

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Zur Bezeichnung Ureylen- vgl. *B.* **65** *Abt. A.*, S. 17.

in Alkohol und Eisessig (Bi.). 1 Tl. löst sich in ca. 1075 Tln. Wasser von 17° (Widman, *B.* **19**, 2480), 100 g Wasser von 100° lösen ca. 1,5 g (Bi.). Unzersetzt löslich in heißem wäßrigem Ammoniak, in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure (Rh.). Die salzsaure Lösung gibt mit Quecksilbernitrat einen flockigen Niederschlag, mit Platinchlorid keine Fällung (Sch.). — Wird von mäßig konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen (Rh.). Beim Kochen mit konz. Barytwasser entstehen Harnstoff (bezw. Kohlendioxyd und Ammoniak) und Hydantoinsäure (Bd. IV, S. 359) (Rh.; W.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Harnstoff und Hydantoin (Sie.; vgl. Medicus, *A.* **175**, 244; Sch.; Bö., *B.* **11**, 1786). Bleibt beim Kochen mit Acetanhydrid fast unverändert (Sch.), beim Erhitzen mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat im Rohr auf 140—150° entsteht 1.3.4.6-Tetraacetyl-acetylendiurein (Bi.). — Dampft man Acetylendiurein mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad ein und löst den Rückstand in Natronlauge, so entsteht eine blaßblauviolette Färbung, die auf Zusatz von Natriumhypochlorit-Lösung in Purpurrot umschlägt (Fenton). — $Ag_2C_4H_4O_2N_4$. Gelbe Flocken. Verpufft beim Erhitzen (Rh.).

Verbindung $C_{16}H_{18}O_6N_{12}$. *B.* Beim Kochen von 2 Tln. Acetylendiurein mit 1 Tl. 40%iger Formaldehyd-Lösung und 3 Tln. 35%iger Salzsäure (Behrend, Meyer, Rusche, *A.* **339**, 9). — Hygroskopische, stärkeähnliche Körner (aus verd. Salzsäure). Enthält, über Schwefelsäure getrocknet, ca. 1 Mol Wasser, das im Vakuum der Quecksilberluftpumpe über Phosphorpentoxyd abgegeben wird. Zersetzt sich beim Erhitzen von ca. 175° ab. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Salzsäure die Verbindung $C_{18}H_{18}O_6N_{12}$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_6N_{12}$ (im Vakuum der Quecksilberluftpumpe über Phosphorpentoxyd getrocknet). *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. Acetylendiurein mit 3—3½ Tln. 40%iger Formaldehyd-Lösung, 6—7 Tln. 35%iger Salzsäure und 10 Tln. Wasser (Behrend, Meyer, Rusche, *A.* **339**, 12). Beim Erhitzen der Verbindung $C_{16}H_{18}O_6N_{12}$ (s. o.) mit überschüssiger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Salzsäure (B., M., R., *A.* **339**, 12). — Amorph. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N_7$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{18}H_{18}O_6N_{12}$ (s. o.) mit konz. Schwefelsäure auf 110—120° (Behrend, Meyer, Rusche, *A.* **339**, 13). — Nadeln oder Prismen mit $2H_2O$. Krystallographisches: B., M., R. Fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in verd. Säuren, in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen, löslich in konz. Säuren, leicht löslich in Alkalilaugen. — Bleibt beim Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,4), beim Erwärmen mit Salpeter-Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° unverändert. Ist beständig gegen Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure. Bildet mit Kaliumpermanganat ein rotes Additionsprodukt von wechselnder Zusammensetzung. Verhalten gegen Farbstoffe: B., M., R. — $C_{10}H_{11}O_4N_7 + H_2CrO_4 + 3H_2O$. Rubinrote Krystalle. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. — $3C_{10}H_{11}O_4N_7 + 2NH_4Cl + 16H_2O$. Krystalle. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. — $3C_{10}H_{11}O_4N_7 + 2KBr + 11H_2O$. Stäbchen. Wird durch Wasser schon in der Kälte in die Komponenten zerlegt. — $3C_{10}H_{11}O_4N_7 + AgNO_3 + 12H_2O$. Prismen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. — $C_{10}H_{11}O_4N_7 + NaAuCl_4 + 7H_2O$. Goldgelbe Krystalle. — $2C_{10}H_{11}O_4N_7 + K_2CrO_4 + 9H_2O$. Gelbe Krystalle. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. — $5C_{10}H_{11}O_4N_7 + 2K_2Cr_2O_7 + 10H_2O$. Orangerote Nadeln. — $7C_{10}H_{11}O_4N_7 + 2K_4Fe(CN)_6 + 24H_2O$. Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. — $7C_{10}H_{11}O_4N_7 + 2K_3Fe(CN)_6 + 14H_2O$. Gelbe Stäbchen. — $7C_{10}H_{11}O_4N_7 + 4HCl + 2PtCl_4 + 34H_2O$. Gelbe Prismen.

1.4 (oder 1.6) - Dimethyl - acetylendiurein $C_6H_{10}O_2N_4 = OC\Big\langle{NH \text{---} CH \cdot N(CH_3) \atop N(CH_3) \cdot CH \text{---} NH}\Big\rangle CO$ oder $OC\Big\langle{N(CH_3) \cdot CH \cdot N(CH_3) \atop NH \text{---} CH \text{---} NH}\Big\rangle CO$. *B.* Entsteht neben seinem Isomeren vom Schmelzpunkt 230—232° bei der Einw. von N-Methyl-harnstoff auf Glyoxal in kalter wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure (Franchimont, Klobbie, *R.* **7**, 19; vgl. Weitzner, *A.* **362**, 125, 127) oder beim Kochen von N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff mit Glyoxal in salzsaurer Lösung (W., *A.* **362**, 127). — Krystallwasserhaltige, an der Luft verwitternde Nadeln (aus Wasser) (W.). F: 285—287° (W.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1-Methylhydantoin und 3-Methyl-hydantoin (W.).

1.6 (oder 1.4) - Dimethyl - acetylendiurein $C_6H_{10}O_2N_4 = OC\Big\langle{N(CH_3) \cdot CH \cdot N(CH_3) \atop NH \text{---} CH \text{---} NH}\Big\rangle CO$ oder $OC\Big\langle{NH \text{---} CH \cdot N(CH_3) \atop N(CH_3) \cdot CH \text{---} NH}\Big\rangle CO$. *B.* s. o. bei Dimethylacetylendiurein vom Schmelzpunkt 285—287°. — Krystallwasserhaltige, an der Luft verwitternde Nadeln (aus Wasser) (Weitzner, *A.* **362**, 128). F: 230—232°. In Wasser leichter löslich als das Isomere vom

Schmelzpunkt 285—287°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1-Methyl-hydantoin und 3-Methyl-hydantoin.

1.3.4.6 - Tetramethyl - acetylendiurein $C_8H_{14}O_2N_4 = OC\langle{}^{N(CH_3)\cdot CH\cdot N(CH_3)}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-harnstoff mit Glyoxal in wäßr. Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure auf dem Wasserbad (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 248). — Nadeln (aus absol. Alkohol) von bitterem Geschmack. F: 217°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer löslich in Äther und Benzol. — Bei der Einw. von absol. Salpetersäure entsteht 1-Nitro-3.4.6-trimethyl-acetylendiurein.

1.3.4.6-Tetraacetyl-acetylendiurein $C_{12}H_{14}O_6N_4 = OC\langle{}^{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot N(CO\cdot CH_3)}_{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot N(CO\cdot CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylendiurein mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 140—150° (BILTZ, *B.* **40**, 4810). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwerer in Eisessig, Aceton, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge Acetylendiurein und Essigsäure.

1-Nitro-3.4.6-trimethyl-acetylendiurein $C_7H_{11}O_4N_5 = OC\langle{}^{N(CH_3)\cdot CH\cdot N(NO_2)}_{N(CH_3)\cdot CH\cdot N(CH_3)}\rangle CO$. *B.* Bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf 1.3.4.6-Tetramethyl-acetylendiurein (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 249). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in 40 Tln. siedendem Wasser.

1.3-Dinitro-acetylendiurein $C_4H_4O_6N_6 = OC\langle{}^{NH\cdot CH\cdot N(NO_2)}_{NH\cdot CH\cdot N(NO_2)}\rangle CO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Acetylendiurein in 5 Tle. absol. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 18). — Pulver. Verpufft bei ca. 217° (F., K., *R.* 7, 19). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (F., K., *R.* 7, 19). — Liefert beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd, Stickoxydul und 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2) (Bd. XXV, S. 49) (F., K., *R.* 7, 19, 247).

x.x-Dinitro-acetylendiurein $C_4H_4O_6N_6 = C_4H_4O_2N_4(NO_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf Acetylendiurein (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 290). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salpetersäure. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Liefert beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak oder mit Kalilauge Stickoxydul und eine Verbindung $C_4H_{12}O_4N_6$ (?).

3. 2.8-Dioxo-oktahydropurin, Puron $C_5H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Wasser bestimmt (TAFEL, HOUSEMAN, *B.* **40**, 3747). — *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Harnsäure in schwefelsaurer Lösung bei 5—8° (TAFEL, *B.* **34**, 268). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 250° unter Gasentwicklung (T.). Löslich in 4½ Tln. siedendem Wasser, sonst unlöslich (T.). — Entfärbt saure Permanganat-Lösung nur langsam (T.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder mit alkoh. Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht Isopuron (s. u.) (T.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T.). Gibt nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Abdampfen zur Trockne beim Versetzen mit Ammoniak keine Färbung (T.).

```
HN¹———⁶CH₂
|         |
OC²     ⁵CH———⁷NH
|         |        ⁸>CO
HN³———⁴CH———⁹NH
```

Isopuron $C_5H_8O_2N_4$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Wasser bestimmt (TAFEL, HOUSEMAN, *B.* **40**, 3747). — *B.* Neben Puron (s. o.), Tetrahydroharnsäure (Bd. XXV, S. 479) und anderen Produkten bei der elektrolytischen Reduktion von Harnsäure in schwefelsaurer Lösung bei 14—17° (T., *B.* **34**, 266, 270; T., HOUSEMAN, *B.* **40**, 3745). Aus Puron beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder mit alkoh. Schwefelsäure oder Salzsäure (T., *B.* **34**, 260, 269, 270). — Scheidet sich aus Wasser in Körnern [löslich in ca. 11 Tln. siedendem Wasser] oder [in Wasser leichter löslichen] undeutlichen Krystallformen ab (T.). Zersetzt sich bei ca. 240° unter Gasentwicklung (T.). Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, sonst unlöslich (T.). Löslich in Natronlauge und Barytwasser, unlöslich in Soda-Lösung und Ammoniak (T.). — Die wäßr. Lösung entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung; reduziert Kupferchlorid und Silbernitrat (T.). Beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Brom entsteht Isotetrahydroharnsäure (S. 444) (T., H.); behandelt man Isopuron in Wasser bei 0° mit Brom bis zur schwachen Gelbfärbung und läßt das entstandene Gemisch in siedendes Barytwasser einfließen, so erhält man α-Isouracil (S. 444), β-Isouracil (S. 444) und Harnstoff (T., H.). Addiert 1 Mol Jod (T., H.). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man das Triacetylderivat des Isopurons (S. 444) und die Verbindung $C_{16}H_{22}O_7N_4$ (S. 444) (T.). — Gibt mit Eisenchlorid in

wäßr. Lösung eine braunviolette, in alkoholischer oder stark salzsaurer Lösung eine braune Färbung (T.). — $C_5H_8O_3N_4 + HNO_3$. Spieße (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren gelb (T.). Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (T.).

Verbindung $C_5H_8O_3N_4$ (Isotetrahydroharnsäure). *B.* Aus Isopuron beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Brom (Tafel, Houseman, *B.* **40**, 3747). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 200°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen, schwer in verd. Säuren.

Verbindung $C_4H_4O_2N_2$ (α-Isouracil). *B.* s. S. 443 im Artikel Isopuron. — Gelbe Nadeln. Verkohlt bei ca. 350° (Tafel, Houseman, *B.* **40**, 3749). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. — Wird beim Aufbewahren zunächst farblos, bei längerem Stehenlassen für sich oder in wäßr. Lösung, besonders in Gegenwart von Säuren, tritt Zersetzung ein unter Bildung amorpher, graugrüner, schwer löslicher Produkte. Addiert 1 Mol Brom. Reagiert mit Phenylhydrazin in Alkohol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine vergängliche, braunviolette Färbung. — $BaC_4H_2O_2N_2 + 2H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf hohe Temperatur unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Verbindung $C_4H_4O_2N_2$ (β-Isouracil). *B.* s. S. 443 im Artikel Isopuron. — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in warmem Wasser (Tafel, Houseman, *B.* **40**, 3751). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen, löslich in verd. Salzsäure. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung einen krystallinischen Niederschlag.

Triacetylderivat des Isopurons (?) $C_{11}H_{14}O_5N_4 = C_5H_5O_2N_4(CO\cdot CH_3)_3$ (?). *B.* Beim Kochen von Isopuron (S. 443) mit Acetanhydrid (Tafel, *B.* **34**, 273). — Nadeln (aus Essigester). F: 197°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, löslich in 22 Tln. heißem Essigester.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_7N_4$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Isopuron (S. 443) mit Acetanhydrid (Tafel, *B.* **34**, 273). — Prismen oder Blättchen (aus viel Wasser). F: 159°. Löslich in 21 Tln. siedendem Alkohol.

3-Methyl-2.8-dioxo-oktahydropurin, 3-Methyl-puron $C_6H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Methylisopuron (s. u.) bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Methyl-harnsäure in 70%iger Schwefelsäure bei 13—15° (Tafel, *B.* **34**, 280). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 260°. Löslich in ca. 11 Tln. siedendem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

```
      HN—CH2
      OC  CH—NH
                  >CO
CH3·N—CH—NH
```

Methylisopuron $C_6H_{10}O_2N_4$. *B.* s. o. bei 3-Methyl-puron. — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser); die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung (Tafel, *B.* **34**, 282).

1.3-Dimethyl-2.8-dioxo-oktahydropurin, 1.3-Dimethyl-puron $C_7H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 1.3-Dimethyl-harnsäure in schwefelsaurer Lösung (Tafel, *B.* **34**, 282). — Krystallkörner (aus Methanol). F: 240° (Zers.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

```
CH3·N—CH2
    OC  CH—NH
                >CO
CH3·N—CH—NH
```

3.9-Dimethyl-2.8-dioxo-oktahydropurin, 3.9-Dimethyl-puron $C_7H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3.9-Dimethyl-harnsäure in schwefelsaurer Lösung (Tafel, *B.* **34**, 283). — Krystalle (aus Methanol). Ziemlich leicht löslich in heißen Alkoholen und Wasser. Gibt nach kurzem Erwärmen mit Natronlauge, Neutralisieren mit Salzsäure und Zusatz von Eisenchlorid eine braunviolette Färbung.

```
     HN—CH2
     OC  CH——NH
                    >CO
CH3·N—CH—N(CH3)
```

7.9-Dimethyl-2.8-dioxo-oktahydropurin, 7.9-Dimethyl-puron $C_7H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 7.9-Dimethyl-harnsäure in schwefelsaurer Lösung (Tafel, *B.* **34**, 283). — Krystalle (aus Methanol). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

```
HN—CH2
OC  CH—N(CH3)
              >CO
HN—CH—N(CH3)
```

1.3.7-Trimethyl-2.8-dioxo-oktahydropurin, 1.3.7-Trimethyl-puron $C_8H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure in schwefelsaurer Lösung bei 4—9° (Tafel, *B.* **34**, 285). — Nadeln (aus Wasser oder Aceton) oder Pyramiden (aus Chloroform + Äther). F: 209°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, warmem Aceton und Essigester, fast unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Löslich in 9,5 Tln. siedendem Chloroform. Die Lösung in nicht zu verd. Säuren färbt sich bei längerem Stehenlassen, rasch beim Erhitzen,

```
CH3·N—CH2
    OC  CH—N(CH3)
                   >CO
CH3·N—CH——NH
```

rot. — Die wäßr. Lösung entfärbt Bromwasser nicht, Kaliumpermanganat nur langsam. Spaltet beim Kochen mit Barytwasser Kohlendioxyd ab. Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 100° oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroform-Lösung entsteht Trimethylisopuron (s. u.). — Gibt nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Eindampfen zur Trockne auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung. — Pikrat $C_8H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128,5°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser mit goldgelber Farbe, schwer in warmem Chloroform und Essigester. Zerfällt schon beim Lösen in warmem Wasser in die Komponenten.

Trimethylisopuron $C_8H_{14}O_2N_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3.7-Trimethyl-puron (S. 444) mit Natronlauge auf 100° (TAFEL, *B.* **34**, 288). — Krystalle (aus Chloroform). F: 211—212° (unkorr.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettbraune Färbung.

1.3.7.9 - Tetramethyl - puron $C_9H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure in schwefelsaurer Lösung bei 0—10° (TAFEL, *B.* **34**, 289). — Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 170°. Destilliert fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, löslich in etwa 15 Tln. siedendem Essigester. — Die wäßr. Lösung entfärbt Kaliumpermanganat nur sehr langsam. Spaltet beim Kochen mit Barytwasser Kohlendioxyd und Methylamin ab. Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge keine isomere Verbindung. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

```
CH3·N—CH2
OC   CH—N(CH3)
                >CO
CH3·N—CH—N(CH3)
```

1.3.7 - Trimethyl - 9 - acetyl - 2.8-dioxo-oktahydropurin, 1.3.7-Trimethyl-9-acetyl-puron $C_{10}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.3.7-Trimethyl-puron mit Acetanhydrid (TAFEL, *B.* **34**, 287). — Mikroskopische Platten (aus Essigester). F: 184°. Leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 20 Tln. siedendem Essigester. — Beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure tritt allmählich eine rote Färbung auf. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

```
CH3·N—CH2
OC   CH———N(CH3)
                   >CO
CH3·N—CH—N(CO·CH3)
```

4. 2.2'-Dioxo-4.5-dimethyl-hexahydro-[imidazolo-4'.5':4.5-imidazol][1]), β.γ;β.γ-Diureylen-butan, 7.8-Dimethyl-acetylendiurein $C_6H_{10}O_2N_4$ =

$OC\left<\begin{matrix}NH\cdot C(CH_3)\cdot NH\\ NH\cdot C(CH_3)\cdot NH\end{matrix}\right>CO$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Diacetyl und Harnstoff in Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 251). Neben Diacetyldioxim beim Stehenlassen einer mit etwas konz. Schwefelsäure versetzten Lösung von Diacetylmonoxim und Harnstoff in Alkohol (BILTZ, *B.* **41**, 1882). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 350—355° unter Aufschäumen (B., *B.* **40**, 4811). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in ca. 500 Tln. siedendem Wasser (F., K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (B., *B.* **40**, 4811).

1.4.7.8(oder 1.6.7.8)-Tetramethyl-acetylendiurein $C_8H_{14}O_2N_4$ = $OC\left<\begin{matrix}NH\text{——}C(CH_3)\cdot N(CH_3)\\ N(CH_3)\cdot C(CH_3)\text{——}NH\end{matrix}\right>CO$ oder $OC\left<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot N(CH_3)\\ NH\text{——}C(CH_3)\text{——}NH\end{matrix}\right>CO$. *B.* Aus Diacetyl und N-Methyl-harnstoff in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (BILTZ, *B.* **40**, 4811). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 305—306° unter Aufschäumen. Aus Acetanhydrid umkrystallisierte Präparate zersetzen sich zuweilen erst bei ca. 345° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. 100 g siedender Alkohol lösen ca. 2,9 g. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

3.4.7.8 (oder 3.6.7.8) - Tetramethyl - 1 - acetyl - acetylendiurein $C_{10}H_{16}O_3N_4$ = $OC\left<\begin{matrix}NH\text{——}C(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)\\ N(CH_3)\cdot C(CH_3)\text{——}N(CH_3)\end{matrix}\right>CO$ oder $OC\left<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)\\ NH\text{——}C(CH_3)\text{——}N(CH_3)\end{matrix}\right>CO$. *B.* Aus 1.4.7.8(oder 1.6.7.8)-Tetramethyl-acetylendiurein beim Kochen mit Acetanhydrid (BILTZ, *B.* **40**, 4812). — Krystalle (aus Aceton + wenig Äther). F: 174—175° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigsäure, leicht in Aceton, Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

1.3 - Dinitro - 7.8 - dimethyl - acetylendiurein $C_6H_8O_6N_6$ = $OC\left<\begin{matrix}NH\cdot C(CH_3)\cdot N(NO_2)\\ NH\cdot C(CH_3)\cdot N(NO_2)\end{matrix}\right>CO$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von 1 Tl. 7.8-Dimethyl-acetylendiurein in 5 Tln. absol. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* **7**, 253). — Farblose Krystalle. Schwärzt sich bei 230°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd, Stickoxydul und Harnstoff.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5. **β.δ;β.δ-Diureylen-pentan** („Diureinopentan") $C_7H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (DE HAAN, *R.* 27, 171). — *B.* Aus Acetylaceton und Harnstoff in wäßr. Lösung (DE H., *R.* 27, 170). — Blättchen mit $4H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei 290°. Unlöslich in Alkohol; 1 l siedendes Wasser löst ca. 1,5 g Substanz, 25 g siedender Eisessig lösen 0,3 g Substanz. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salpetersäure in Harnstoff und Acetylacetonharnstoff (Bd. XXIV, S. 93). — $C_7H_{12}O_2N_4 + 2HNO_3$. Krystalle.

HN—C(CH₃)—NH / OC CH₂ CO / HN—C(CH₃)—NH

6. **β.δ;β.δ-Diureylen-γ-methyl-pentan** („Diureinomethylpentan") $C_8H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Eisessig bestimmt (DE HAAN, *R.* 27, 179). — *B.* Aus Methylacetylaceton und Harnstoff in wäßr. Lösung (DE H., *R.* 27, 179). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Bräunt sich bei 310°. Unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 5.5-Dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-dihydropyrimidin(?) (Bd. XXIV, S. 366) und 4.5.6-Trimethyl-pyrimidon-(2) (Bd. XXIV, S. 97).

HN—C(CH₃)—NH / OC CH·CH₃ CO / HN—C(CH₃)—NH

7. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{16}O_2N_4$.

1. ***Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolidyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[3-methyl-pyrazolidon-(5)]*** $C_9H_{16}O_2N_4$ = CH₃·HC——CH·CH₂·HC——CH·CH₃ / HN·NH·CO OC·NH·NH.

Bis-[1-phenyl-3.4-dibrom-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[1-phenyl-3.4-dibrom-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5)] $C_{23}H_{24}O_2N_4Br_4$ = CH₃·BrC——CBr·CH₂·BrC——CBr·CH₃ / CH₃·N·N(C₆H₅)·CO OC·N(C₆H₅)·N·CH₃. *B.* Beim Versetzen der Lösung von 4.4'-Methylen-di-antipyrin in verd. Salzsäure mit Bromwasser (SCHUFTAN, *B.* 28, 1184). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Bis-[1-phenyl-3.4-dijod-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[1-phenyl-3.4-dijod-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5)] $C_{23}H_{24}O_2N_4I_4$ = CH₃·IC——CI·CH₂·IC——CI·CH₃ / CH₃·N·N(C₆H₅)·CO OC·N(C₆H₅)·N·CH₃. *B.* Aus gleichen Teilen Jod und 4.4'-Methylen-di-antipyrin in alkoh. Lösung (PATEIN, *Bl.* [3] 23, 600). — Nadeln von der Farbe des Jods. Schmilzt unzersetzt bei 135°; zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Jodentwicklung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in Chloroform und siedendem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge oder mit Silberpulver in absol. Alkohol 4.4'-Methylen-di-antipyrin und Natrium- bezw. Silberjodid.

2. ***β.δ;β.δ-Diureylen-γ.γ-dimethyl-pentan*** („Diureinodimethylpentan") $C_9H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylacetylaceton mit Harnstoff auf 140—160° (DE HAAN, *R.* 27, 189). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Bleibt beim Erhitzen auf 360° unverändert. — Beim Behandeln mit absol. Salpetersäure entsteht 5.5-Dioxy-2-oxo-4.6-dimethyl-dihydropyrimidin(?) (Bd. XXIV, S. 366).

HN—C(CH₃)—NH / OC C(CH₃)₂ CO / HN—C(CH₃)—NH

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_4H_2O_2N_4$.

1. ***„Pyrazolonopyrazolon"*** $C_4H_2O_2N_4$ = HN·N:C——CO / OC——C:N·NH bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 4-Isonitroso-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Bd. XXV, S. 248) mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (v. ROTHENBURG, *B.* 26, 2057; *J. pr.* [2] 51, 63). — Krystallkörner (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 125—126°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren mit grüner, in Alkalilaugen mit rotgelber Farbe.

2. ***N⁴.N⁵-Carbonyl-[parabansäure-diimid-(4.5)]*** $C_4H_2O_2N_4$ = OC<(NH·C:N)(NH·C:N)>CO.

1-Phenyl-$N^4.N^5$-carbonyl-[2-thio-parabansäure-diimid-(4.5)] (Carbonyl-dicyanphenylthioharnstoff, „Carbonylphenylthioharnstoffcyanid") $C_{10}H_6ON_4S$ =

```
   /N(C6H5)·C:N\
SC<          |   >CO.
   \NH ——— C:N/
```

B. Aus 1-Phenyl-2-thio-parabansäure-diimid-(4.5) (Bd. XXIV, S. 461) und Phosgen in Benzol (HECTOR, *Öf. Sv.* **1889**, 274). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Benzol.

2. Dioxo-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

```
    HN—CO                      N =C·OH
I.  OC  C—NH\           II. HO·C  C—NH\
    HN—C—CH//N                 N—C—CH//N
```

1. *2.6-Dioxo-tetrahydro-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin]*[1]) bezw. *2.6-Dioxy-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin]*[1]) $C_5H_4O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, *Isoxanthin*. *B.* Bei der Einw. von Zinnchlorür und verd. Salzsäure auf 5-Diazo-4-isonitrosomethyl-uracil (Bd. XXV, S. 566) (BEHREND, *A.* **245**, 223). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser) (B.). Schwer löslich in heißem Wasser (B.). Ziemlich leicht löslich in Kalilauge; wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgefällt (B.). — Beim Abdampfen mit Chlorwasser oder Salpetersäure hinterbleibt ein Rückstand, der von Kaliumhydroxyd orangerot gefärbt wird (B.). Liefert beim Erhitzen mit $36^0/_0$iger Salzsäure im Rohr auf 180° bis 190° 4-Amino-pyrazol (Bd. XXV, S. 308) (WOLLERS, *A.* **323**, 281).

```
     HN—CO                      N=C·OH
III. OC  C—NH\           IV. HO·C  C—NH\
     HN—C—CBr//N                N—C—CBr//N
```

5'-Brom-2.6-dioxo-tetrahydro-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin] bezw. 5'-Brom-2.6-dioxy-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin] $C_5H_3O_2N_4Br$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Bromisoxanthin.** *B.* Bei der Einw. von Brom auf in Wasser suspendiertes Isoxanthin (BEHREND, *A.* **245**, 229). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 150° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Soda-Lösung.

```
    HN———CO                      N═══C·OH
    |1    6|                     |1    6|
V.  OC2   5C—NH\            VI. HO·C2   5C—NH\
    |3    4||  7 8>CH            ||3   4||  7 8>CH
    HN————C——N//9                N————C——N//9
```

2. *2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin* bezw. *2.6-Dioxy-purin* $C_5H_4O_2N_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen, *Xanthin*[2]).

Literatur: E. FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]; C. BRAHM und J. SCHMID in E. ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 1040; A. FODOR, ebenda Bd. IX [Berlin 1915], S. 278; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., Bd. II [Wiesbaden 1913], S. 965; P. A. LEVENE und L. W. BASS, Nucleic acids [New York 1931], 101.

Geschichtliches. Xanthin wurde 1817 von MARCET in einem Blasenstein entdeckt und Xanthic oxide genannt (A. MARCET, An essay on the chemical history and medical treatment of calculous disorders, London 1817). WÖHLER und LIEBIG (*A.* **26**, 340) ermittelten 1838 seine Zusammensetzung und nannten es wegen seiner Beziehung zur Harnsäure Harnoxyd. Das von ihnen vermutete Vorkommen im Harn wurde erst 1858 von STRECKER (*A.* **108**, 144, 151) bewiesen. Der Name Xanthin für die stickstoffhaltige Substanz des Blasensteins findet sich zuerst in *Berzelius' Jahresber.* **19** [1840], 708 (vgl. a. ebenda **18**, 556). Die zuerst von MEDICUS (*A.* **175**, 250) aufgestellte Strukturformel wurde von E. FISCHER (*B.* **30**, 553, 2232) durch Synthese bewiesen. Zur Geschichte des Xanthins vgl. a. F., *B.* **32**, 441.

Zur Chemie und Desmotropie der Xanthin-Verbindungen vgl. BILTZ, *J. pr.* [2] **145** [1936], 83 ff.

Vorkommen und biochemische Bildung.

Bei den nachstehenden Angaben über das Vorkommen läßt sich zwischen vorgebildetem und erst im Laufe der Aufarbeitung entstandenem Xanthin nicht streng unterscheiden[3]). Xanthin ist in kleinen Mengen im Pflanzenreich verbreitet; so wurde es nachgewiesen in Hefe (MICKO, *C.* **1904** I, 1166), im Fliegenpilz (Amanita muscaria) (ZELLNER, *M.* **27**, 292; vgl. BUSCHMANN, *C.* **1912** II, 613), in der Zuckerrübe (Beta vulgaris) (LIPPMANN, *B.* **29**, 2648; BRESLER, *H.* **41**, 539), in Lupinen- und Malzkeimlingen (SALOMON, *J.* **1881**, 1012) und im

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Die desmotrope Form, s. nebenstehende Formel, wird von BILTZ und Mitarbeitern, *A.* **423**, 215; **426**, 242; *B.* **64**, 752 als Isoxanthin bezeichnet; derselbe Name wird von BEHREND (*A.* **245**, 223) für das 2.6-Dioxy-[pyrazolo-4'.3':4.5-pyrimidin] (s. o.) gebraucht.

```
HN—CO
OC  C——N\
HN—C—NH/>CH
```

[3]) Vor allem wird immer an eine enzymatische Bildung aus Guanin (G. SCHMIDT, ENGEL, *H.* **208** [1932], 227) oder Hypoxanthin (vgl. z. B. POHLE, *H.* **185** [1929], 24) zu denken sein.

Tee (BAGINSKY, *H.* **8**, 396). Ferner wurde Xanthin in einer großen Zahl tierischer Excrete und Gewebe gefunden, z. B. in der Kuhmilch (BURIAN, SCHUR, *H.* **23**, 60); im Sperma von Karpfen und Stier (SCHINDLER, *H.* **13**, 436), von Lachs, Eber und Stier (INOKO, *H.* **18**, 542); im menschlichen Harn (STRECKER, *A.* **108**, 151; KRÜGER, SALOMON, *H.* **24**, 371; **26**, 357; vgl. DÜRR, *A.* **134**, 45; BAG., *H.* **8**, 399); in Blasensteinen[1]) (MARCET; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *A.* **26**, 340); in menschlichen Faeces (KRÜ., SCHITTENHELM, *H.* **35**, 160; **45**, 14); im Guano (PHIPSON, *Chem.* N. **6**, 16; *J.* **1862**, 534; vgl. STRECKER, *A.* **108**, 152); im Muskelfleisch des Pferdes (SCHERER, *A.* **112**, 275; vgl. SCHE., *A.* **107**, 314); im Pankreas (SCHE.; BAG., *H.* **8**, 396) und der Thymusdrüse des Kalbs (SCHIN., *H.* **13**, 438); in den Nebennieren vom Rind (OKERBLOM, *H.* **28**, 61); in der Ochsenleber (ALMÉN, *J.* **1862**, 534); in der menschlichen Darmwand (SCHITTENHELM, *C.* **1905** I, 271). — Xanthin entsteht aus Guanin (SCHINDLER, *H.* **13**, 441; SCHITT., SCHRÖTER, *H.* **41**, 290; SCHITT., *H.* **43**, 233; JONES, PARTRIDGE, *H.* **42**, 345), bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Oxydase auch aus Adenin (J., WINTERNITZ, *H.* **44**, 9) durch Enzymwirkung; es läßt sich daher auch aus den in Organauszügen und Organbreien von Säugetieren enthaltenen Nucleoproteiden beim enzymatischen Abbau (J., *H.* **41**, 105; **42**, 36), in geringerer Menge auch bei der Hydrolyse mit siedendem Wasser oder Mineralsäuren gewinnen (KOSSEL, *H.* **4**, 292; **6**, 422; **7**, 15; vgl. STEUDEL, *H.* **48**, 428). LEVENE (*H.* **32**, 544; **45**, 373) konnte in Übereinstimmung mit der heutigen Auffassung bei der Hydrolyse verschiedener tierischer Nucleinsäuren kein Xanthin isolieren. Isolierung geringer Mengen aus Fleischextrakt nach Hydrolyse: NEUBAUER, *Fr.* **6**, 39; MICKO, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6** [1903], 785; vgl. BOEDICKER, *H.* **243** [1936], 195. Weitere Angaben über die Entstehung von Xanthin aus biologischem Material und im Nucleinstoffwechsel finden sich bei L. PINCUSSEN in C. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. V [Jena 1925], S. 541; A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER, ebenda Bd. VIII [Jena 1925], S. 583, 586, 606; H. STEUDEL, O. FLÖSZNER, ebenda Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 235; E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 5. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1923], S. 670; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 175, 186, 384, 641, 875.

Chemische Bildungsweisen; Darstellung.

Aus dem Natriumsalz des 6-Amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidins beim allmählichen Erhitzen auf 220° (TRAUBE, *B.* **33**, 3045). Beim Erhitzen von 2.6-Dijodpurin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2562). Beim Erwärmen von 8-Chlor-xanthin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phoshoniumjodid auf dem Wasserbad (F., *B.* **30**, 2237; F., ACH, *B.* **39**, 434). Bei der Reduktion von 8-Chlor-2.6-diäthoxy-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid, zuletzt auf dem Wasserbad (F., *B.* **30**, 2235; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 97673; *C.* **1898** II, 693; *Frdl.* **5**, 842). Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure (STRECKER, *A.* **108**, 141; **118**, 166; F., *A.* **215**, 309). Aus 6-Oxo-2-thion-tetrahydropurin beim Kochen mit Mangandioxyd in Wasser oder beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in sodaalkalischer Lösung unter Kühlung (B. & S., D.R.P. 143725; *C.* **1903** II, 474; *Frdl.* **7**, 670). Aus Harnsäure beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure und Glycerin auf 200° (SUNDWIK, *H.* **76**, 486). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Guanin in einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser bei 70—80° allmählich mit einer wäßr. Lösung von 8 g Natriumnitrit (90%ig) (E. FISCHER, *A.* **215**, 309).

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

Wasserfreie, mikroskopische Krystalle; Schuppen oder Tafeln (aus Wasser) (STRECKER, *A.* **108**, 143; HORBACZEWSKI, *H.* **23**, 226; vgl. BILTZ, BECK, *J. pr.* [2] **118** [1928], 184; STEUDEL, *H.* **236**, 228). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (STR., *A.* **108**, 145) unter teilweiser Sublimation (STR., *A.* **118**, 169). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 516,0 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* **128**, 965; *A. ch.* [7] **17**, 442). 100 g 95%iger Alkohol lösen bei 17° 0,033 Tle. Xanthin (STUTZER, *Fr.* **31**, 503); die Löslichkeit in Wasser ist sehr gering und schwankt je nach der Art der Darstellung (STR., *A.* **108**, 143; **118**, 168; vgl. ALMÉN, *J.* **1862**, 534; STÄDELER, *A.* **111**, 35; STUTZER, *Fr.* **31**, 503; SUNDWIK, *H.* **76**, 487; vgl. a. BILTZ, BECK, *J. pr.* [2] **118** [1928], 186). Löslich in Mineralsäuren, leicht löslich in Ammoniak und Kalilauge (STR., *A.* **108**, 143, 148). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: DHÉRÉ, *C. r.* **141**, 720. Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 40,1°: $6{,}09\times10^{-14}$; Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 40,1°: $1{,}19\times10^{-10}$ (bestimmt aus den Löslichkeiten in Wasser und verd. Salzsäure bezw. Natronlauge) (WOOD, *Soc.* **89**, 1840, 1842; vgl. W., *Soc.* **83**, 576).

Xanthin zersetzt sich beim trocknen Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd, Ammoniak, Dicyan und Cyanwasserstoff (STRECKER, *A.* **108**, 145; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**,

---

[1]) Xanthinsteine sind nach LICHTWITZ (BETHES Handb. der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. IV [Berlin 1929], S. 670) sehr selten.

343). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Harnstoff (JOLLES, *J. pr.* [2] **62**, 66). Wird durch Sauerstoff in Gegenwart von wäßr. Rinderleberextrakt zu Harnsäure oxydiert (BURIAN, *H.* **43**, 499). Liefert bei Einw. von Kaliumchlorat in verd. Salzsäure bei 50—60° sowie beim Kochen mit Chlorwasser Alloxan und Harnstoff (E. FISCHER, *A.* **215**, 310). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in 75%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei höchstens 12° Desoxyxanthin (S. 411) (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1166). Liefert bei der Einw. von Brom, zuletzt bei 140—150° 8-Brom-xanthin (F., REESE, *A.* **221**, 344). Wird beim Kochen mit heiß gesättigtem Barytwasser (SCHMIDT, *A.* **217**, 311; vgl. TAFEL, MAYER, *B.* **41**, 2555) sowie beim Erhitzen mit verd. Kalilauge auf 100° (F., *B.* **31**, 3269) nur wenig angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—220° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Glykokoll und Ameisensäure bezw. Kohlenoxyd (SCHM., *A.* **217**, 310; vgl. KRÜGER, SALOMON, *H.* **21**, 171). Gibt beim Schütteln mit Chloroform und Natronlauge bei 60—70° Hypoxanthin (SUNDWIK, *H.* **76**, 487). — Einw. von Methyljodid bezw. Dimethylsulfat auf das Silbersalz des Xanthins bei 130—140°: STRECKER, *A.* **118**, 172; POMMEREHNE, *Ar.* **234**, 370; **236**, 107; SCHWABE, *Ar.* **245**, 400. Das Bleisalz des Xanthins liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr bei 100° Theobromin (F., *A.* **215**, 311; POMMEREHNE, *Ar.* **234**, 377). Beim Erwärmen von Xanthin mit 3 Mol Methyljodid und 3 Mol 1 n-Alkalilauge werden geringe Mengen Kaffein gebildet (F., *B.* **32**, 454). Beim Behandeln mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung erhält man [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-xanthin (S. 536) (BURIAN, *B.* **37**, 703; vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 73).

Physiologisches Verhalten, Analytisches und Salze.

Schicksal im Organismus des Kaninchens nach intravenöser Einspritzung: EBSTEIN, BENDIX, *C.* **1905** I, 110. Physiologische Wirkung bei Fröschen: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2554.

Xanthin löst sich in heißer verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung (Unterschied von Harnsäure); beim Eindampfen der salpetersauren Lösung hinterbleibt eine citronengelbe Substanz, die sich in Kalilauge mit rotgelber (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 342), in der Hitze mit violettroter Farbe löst (STRECKER, *A.* **108**, 146). Zum Nachweis des Xanthins dient auch die Murexid-Reaktion des Alloxans, welches beim Erwärmen mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht (E. FISCHER, *A.* **215**, 310; *B.* **30**, 2236 Anm.; KOSSEL, *H.* **6**, 426). Zum sicheren Nachweis eignet sich am besten die Überführung in 8-Brom-xanthin und nachfolgende Methylierung zu 8-Brom-kaffein (F., *B.* **31**, 2563). Die wäßr. Lösung von Xanthin gibt mit Quecksilberchlorid sowie mit ammoniakalischer Silber-Lösung einen weißen, mit Kupferacetat in der Siedehitze einen hellgrünen Niederschlag (STRECKER, *A.* **108**, 145; vgl. SCHERER, *A.* **112**, 273). Zur quantitativen Bestimmung des Xanthins benutzt man die Silberfällung (KOSSEL, *H.* **6**, 423; vgl. indessen G. SCHMIDT, *H.* **219** [1933], 195) oder die Fällung als Cu(I)-Verbindung mit Kupfersulfat + $NaHSO_3$ (KRÜGER, SCHMID, *H.* **45**, 1; vgl. BALKE, *J. pr.* [2] **47**, 542; STEUDEL, CHOU, *H.* **116** [1921], 223; SALKOWSKI, *H.* **119** [1922], 121). Über die Isolierung aus Harn, Faeces usw., quantitative Bestimmung und Trennung von den übrigen Purinbasen vgl. F. HOPPE-SEYLER, G. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 186, 715, 875, 941.

$C_5H_4O_2N_4 + HCl$. Mikroskopische Blättchen. Schwer löslich in Wasser (STRECKER, *A.* **108**, 146). — $C_5H_4O_2N_4 + HI + 3I$. Grüne Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht beim Erhitzen (LINARIX, *C.* **1909** II, 1729). — $C_5H_4O_2N_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln (aus starker Schwefelsäure) (STR.). — Nitrat. Gelbe Krystalle (STR.). — $NaC_5H_3O_2N_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge (BALKE, *J. pr.* [2] **47**, 560). Wird durch heißes Wasser zerlegt. — $Ag_2C_5H_2O_2N_4 + H_2O$. *B.* Beim Fällen von Xanthin mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung (STRECKER, *A.* **108**, 148; vgl. SCHWABE, *Ar.* **245**, 399). Gelatinöser Niederschlag. — $C_5H_4O_2N_4 + AgNO_3$. *B.* Beim Fällen einer salpetersauren Lösung von Xanthin mit Silbernitrat-Lösung (STR., *A.* **108**, 148; vgl. LIPPMANN, *B.* **29**, 2649). Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. Leicht löslich, namentlich in heißer Salpetersäure (Unterschied von Hypoxanthin) (MICKO, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6** [1903], 785; vgl. STR.; NEUBAUER, *Fr.* **6**, 39). — Bleisalz. *B.* Beim Fällen des neutralen Natriumsalzes in siedender Lösung mit Bleiacetat (E. FISCHER, *A.* **215**, 311). Krystalle.

A. Funktionelle Derivate des Xanthins.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxogruppen entstanden sind.

6-Oxo-2-imino-tetrahydropurin bezw. 6-Oxy-2-amino-purin $C_5H_5ON_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Guanin**.

```
      HN———————CO
      |1      6|
I. HN:C2     5C—NH\
      |       ||  7   8>CH
      |3     4||   9 //
      HN———————C———N
```

```
       N═══════C·OH
       |1     6|
II. H2N·C2    5C—NH\
       ||      ||  7  8>CH
       ||3    4||   9 //
       N———————C———N
```

Literatur. E. FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]; C. BRAHM und J. SCHMID in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon,

Bd. IV [Berlin 1911], S. 1027; A. FODOR, ebenda, Bd. IX [Berlin 1915], S. 276; H. STEUDEL, O. FLÖSZNER, ebenda Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 235; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., Bd. II [Wiesbaden 1913], S. 954; P. A. LEVENE und L. W. BASS, Nucleic acids [New York 1931], 99.

Geschichtliches. Guanin wurde 1844 von UNGER im Guano aufgefunden (MAGNUS, *A.* **51**, 395; *Ann. Phys.* **62** [1844], 158; U., *Ann. Phys.* **65** [1845], 222; *A.* **58**, 18; **59**, 58). Die zuerst von MEDICUS (*A.* **175**, 250) aufgestellte Formel des Guanins erhielt ihre experimentelle Stütze durch E. FISCHERS Synthese des Xanthins (*B.* **30**, 553, 2232) und Guanins (*B.* **30**, 2251). Zur Geschichte des Guanins vgl. a. E. FISCHER, *B.* **32**, 445.

Vorkommen und Bildung.

Guanin entsteht bei der Hydrolyse von Nucleinsubstanzen und findet sich daher teils in freiem, teils in gebundenem Zustand in allen Organen und Geweben, die reich an Zellkernen sind (KOSSEL, *H.* **7**, 15; **8**, 406); da die Nucleinsäuren teilweise schon durch heißes Wasser gespalten werden, läßt sich nicht immer entscheiden, ob Guanin als solches präformiert oder erst im Laufe der Aufarbeitung entstanden war. Guanin findet sich im Saft des Zuckerrohrs (SHOREY, *Am. Soc.* **21**, 609) und der Zuckerrübe (LIPPMANN, *B.* **29**, 2649; BRESLER, *H.* **41**, 538). In jungen Wickenpflanzen sowie in jungem Gras, Rotklee und Hafer (SCHULZE, BOSSHARDT, *H.* **9**, 441). In Haut, Schuppentaschen, Schwimmblase usw. von Fischen, zum Teil in Form irisierender Krystalle, zum Teil in Form der Kalkverbindung (BARRESWIL, *C. r.* **53**, 246; vgl. BA., *A.* **122**, 128; EWALD, KRUKENBERG, *J.* **1883**, 1493; BETHE, *H.* **20**, 472). In der Haut von Amphibien und Reptilien (E., KRU., *J. Th.* **1882**, 336). In den Exkrementen der Kreuzspinne (GORUP-BESANEZ, WILL, *A.* **69**, 117). Im Guano (UNGER, *A.* **58**, 18; **59**, 58). Guanin kommt bei normalem Purinstoffwechsel nicht im Harn vor (KRÜGER, SALOMON, *H.* **24**, 366; SCHITTENHELM, *C.* **1907** I, 980; *H.* **46**, 357; **66** [1910], 69), findet sich aber bei Schweinen, die an „Guanogicht" leiden, im Harn (PECILE, *A.* **183**, 143) sowie in Form krystallinischer Abscheidungen im Knorpel und den Ligamenten am Kniegelenk (VIRCHOW, *J.* **1866**, 721). Guanin bildet einen Hauptanteil der in menschlichen Faeces vorkommenden Purinbasen (KR., SCHITT., *H.* **35**, 158; **45**, 14; SCHITT., *C.* **1907** I, 980). Guanin wurde bei der Selbstgärung oder Hydrolyse von Hefe erhalten (SCHÜTZENBERGER, *B.* **7**, 192; KO., *H.* **6**, 431; SCHINDLER, *H.* **13**, 443; MICKO, *C.* **1904** II, 913; KUTSCHER, *H.* **32**, 64) sowie bei der Hydrolyse der Leber der Netzschlange (Python reticularis) (LYMAN, *J. biol. Chem.* **5**, 127; *C.* **1908** II, 1273), von Lachssperma (PICCARD, *B.* **7**, 1714), von Rinderpankreas (SCHERER, *A.* **112**, 276; BAGINSKY, *H.* **8**, 396), von menschlicher Placenta (KIKKOJI, IGUCHI, *H.* **52**, 402). Guanin findet sich in der menschlichen Darmwand (SCHITT., *C.* **1905** I, 272). Tritt auch bei der Autolyse tierischer Organe auf, z. B. von Pankreas (SCHENCK, *H.* **43**, 407; LEVENE, *C.* **1905** I, 105) sowie von Milz oder Leber (L.). Über die Bildung von Guanin im Organismus vgl. a. A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. VIII [Jena 1925], S. 583, 594, 606.

Guanin entsteht beim Kochen von 5.6-Diamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin mit 90%iger Ameisensäure und Natriumformiat (TRAUBE, *B.* **33**, 1378). Beim Kochen von 5.6-Diamino-4-oxo-2-cyanimino-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 482) mit 90%iger Ameisensäure (MERCK, D.R.P. 162336; *C.* **1905** II, 798; *Frdl.* **8**, 1145). Beim Erhitzen von 2.8-Dichlor-hypoxanthin mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° und Behandeln des (8-Chlor-guanin enthaltenden) Reaktionsgemisches mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **30**, 2251). Guanin entsteht bei der Hydrolyse von Guanosin (Vernin) (Syst. No. 4750 C) durch Mineralsäuren (E. SCHULZE, BOSSHARDT, *H.* **10**, 86; SCH., CASTORO, *H.* **41**, 461; LEVENE, JACOBS, *B.* **42**, 2473, 2477) sowie in gleicher Weise aus den Guanylsäuren verschiedener Herkunft (Syst. No. 4750 C) (BANG, *H.* **26**, 145; **31**, 420; STEUDEL, *H.* **53**, 541; LEVENE, JACOBS, *B.* **42**, 2471; L., MANDEL, *Bio. Z.* **10**, 225; JONES, ROWNTREE, *J. biol. Ch.* **4**, 289). Guanin entsteht aus Thymusnucleinsäure beim Kochen mit Wasser (KOSSEL, NEUMANN, *H.* **22**, 78), mit Jodwasserstoffsäure + phosphoriger Säure (STEU., *H.* **42**, 167), verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure und Zinnchlorür (STEU., *H.* **43**, 403), bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) bei Zimmertemperatur (STEU., *H.* **48**, 425; **49**, 406). Beim Kochen von Hefenucleinsäure mit verd. Schwefelsäure (KOSSEL, *Arch. f. Physiol.* [DU BOIS-REYMOND] **1891**, 184; **1893**, 158; HERLANT, *Ar. Pth.* **44**, 158; LEVENE, *Bio. Z.* **17**, 124). Über die Bildung von Guanin bei der Hydrolyse von Nucleinsäuren vgl. ferner STEUDEL und THANNHAUSER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 8 [Berlin-Wien 1922], S. 46 ff., 63 ff.; P. A. LEVENE und L. W. BASS, Nucleic acids [New York 1931]. — **Zur Darstellung aus Guano** kocht man diesen wiederholt mit Kalkmilch, dann mit Soda-Lösung aus und reinigt das aus dem sodaalkalischen Filtrat mit Essigsäure ausgefällte Guanin

von beigemengter Harnsäure durch Überführung in das Hydrochlorid sowie durch Behandeln mit heißer Salpetersäure (STRECKER, *A.* **118**, 152; vgl. NEUBAUER, KERNER, *A.* **101**, 319) oder man kocht 4—6 Stunden mit verd. Schwefelsäure und fällt aus dem mit Natronlauge alkalisch gemachten Filtrat Guanin und geringe Mengen Harnsäure mittels ammoniakalischer Silber-Lösung in Form der Silbersalze aus (WULFF, *H.* **17**, 469). Darstellung aus der Silbersubstanz des Weißfisches (Alburnus lucidus): POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 106; BURIAN, HALL, *H.* **38**, 385.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

Nadeln und Tafeln (aus konz. Ammoniak) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **24**, 45; LIPPMANN, *B.* **29**, 2649), Krystalle (aus sehr verdünnter alkalischer Lösung + $^1/_3$ Vol. Alkohol durch Essigsäure gefällt) (HORBACZEWSKI, *H.* **23**, 229). Bleibt beim Erhitzen bis 220° unverändert (UNGER, *Ann. Phys.* **65** [1845], 224). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 587,6 kcal/Mol (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 390). Unlöslich in Wasser (UNGER, *A.* **59**, 58). Unlöslich in Essigsäure (NEUBAUER, KERNER, *A.* **101**, 323), sehr schwer löslich in Ammoniak (SCHINDLER, *H.* **13**, 433; DR.), leicht löslich in Alkalilaugen und Mineralsäuren (U.; LI.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in alkoh. Lösung: HARTLEY, *Soc.* **87**, 1803. Guanin bildet leicht hydrolysierbare Salze mit 1 und 2 Äquivalenten von Säuren und Basen und verbindet sich leicht mit Metallsalzen (U., *Ann. Phys.* **65** [1845], 225). — Guanin wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Harnstoff (JOLLES, *J. pr.* [2] **62**, 68) bezw. Harnstoff, Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak oxydiert (KERNER, *A.* **103**, 251). Gibt bei vorsichtigem Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,10) Parabansäure, Guanidin und in geringer Menge Xanthin und Harnstoff (STRECKER, *A.* **118**, 155; vgl. a. UNGER, *A.* **59**, 69). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 60%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 16—20° Desoxyguanin (S. 411) (TAFEL, ACH, *B.* **34**, 1171). Gibt bei der Einw. von Brom, zuletzt bei 140—150° 8-Brom-guanin (E. FISCHER, REESE, *A.* **221**, 342). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 250° unverändert (UNGER, *A.* **59**, 58). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 180—200° in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ammoniak, Glykokoll und Ameisensäure (WULFF, *H.* **17**, 473). Ist sehr beständig gegen verdünnte Kalilauge bei 100° (F., *B.* **31**, 3270). Wird durch salpetrige Säure in Xanthin übergeführt (STR., *A.* **108**, 141; **118**, 166; F., *A.* **215**, 309). Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz, Silbersalz oder Bleisalz: F., REESE, *A.* **221**, 341; WULFF, *H.* **17**, 495. Beim Kochen von Guanin mit Äthyljodid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht ein Äthylguanin $C_7H_9ON_5$ [mikroskopische Krystalle (aus Wasser); ist bei 280° noch nicht geschmolzen; schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol] (W., *H.* **17**, 494). Beim Kochen mit Acetanhydrid bildet sich Acetylguanin $C_7H_7O_2N_5$ [Nadeln (aus verd. Alkohol); ist bei 260° noch nicht geschmolzen; löslich in ca. 4000 Tln. kaltem Wasser und in ca. 150 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther]; analog erhält man Propionylguanin $C_8H_9O_2N_5$ [mikroskopische Blättchen; ist bei 260° noch nicht geschmolzen] und Benzoylguanin $C_{12}H_9O_2N_5$ [Krystalle; zersetzt sich bei hoher Temperatur; schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther] (W., *H.* **17**, 490). Beim Umsetzen mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung bildet sich [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-guanin (Syst. No. 4159) (BURIAN, *B.* **37**, 705; vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 76).

Physiologisches Verhalten.

Guanin wird durch ein aus Taubenmist isoliertes Bacterium in Guanidin, Harnstoff und Kohlendioxyd zerlegt (ULPIANI, CINGOLANI, *R. A. L.* [5] **14** II, 596; *C.* **36** II, 73). Nach Verabreichung per os an Menschen wurde ein großer Teil des zugeführten Guanins in den Faeces wiedergefunden (HALL, *J. of Pathology and Bacteriology* **9** [1904], 246). Beim Kaninchen tritt nach subcutaner oder intravenöser Zufuhr von Guanin im Harn Xanthin und Harnsäure in vermehrter Menge auf (SCHITTENHELM, BENDIX, *H.* **48**, 367). Über das Schicksal von Guanin im Organismus vgl. a. KERNER, *A.* **103**, 260; KRÜGER, SCHMID, *H.* **34**, 563; STADTHAGEN, *Virchows Arch.* **109** [1887], 417; EBSTEIN, BENDIX, *C.* **1905** I, 110. — Guanin wird durch ein in verschiedenen Organen vorkommendes Enzym („Guanase") in Xanthin übergeführt (SCHINDLER, *H.* **13**, 441; SCHITT., SCHRÖTER, *H.* **41**, 290; SCHITT., *H.* **43**, 233; JONES, PARTRIDGE, *H.* **42**, 345; vgl. a. G. SCHMIDT, ENGEL, *H.* **208** [1932], 227); bei Einw. von Milzextrakt wurde bei ständiger Sauerstoffzufuhr auch direkter Übergang in Harnsäure beobachtet (SCHITT., *H.* **42**, 253, 256). Die Umwandlung in Xanthin wird auch durch Preßsaft von Lupinenkeimlingen bewirkt (SCHITT., **1907** I, 979). Über die enzymatische Umwandlung des Guanins vgl. a. F. HOPPE-SEYLER, G. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 641; E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 5. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1923], S. 670; A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. VIII [Jena 1925], S. 586; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. I [den Haag 1936], S. 556ff. — Wirkung auf den Kaninchen-Organismus: HALL, *C.* **1903** II, 1344.

Analytisches; Salze und additionelle Verbindungen.

Guanin liefert ähnlich dem Xanthin beim Eindampfen mit konz. Salpetersäure eine citronengelbe Masse, die sich in Alkalien mit gelbroter oder rotbrauner Farbe löst (GORUP-BESANEZ, WILL, *A.* **69**, 118; NEUBAUER, KERNER, *A.* **101**, 332); der Rückstand der alkal. Lösung wird bei völligem Entwässern tiefblau (v. BRÜCKE, *M.* **7**, 618). Zum Nachweis des Guanins dient die Fällung als Dichromat, Pikrat oder ferricyanwasserstoffsaures Salz (CAPRANICA, *H.* **4**, 233; WULFF, *H.* **17**, 477). Quantitative Bestimmung durch Überführung in das Pikrat: WU., *H.* **17**, 495; durch Titration der alkal. Lösung mit FEHLINGscher Lösung bei Gegenwart von Hydroxylamin: BALKE, *J. pr.* [2] **47**, 549; durch Fällung als Cu(I)-Verbindung mit Kupfersulfat und $NaHSO_3$: KRÜGER, *H.* **18**, 354; KR., SCHMID, *H.* **45**, 5; vgl. STEUDEL, CHOU, *H.* **116**, 223; SALKOWSKI, *H.* **119**, 121. Trennung von Hypoxanthin und Xanthin mittels des schwer löslichen Metaphosphats: WU., *H.* **17**, 483, 501; von Adenin auf Grund der geringen Löslichkeit in Ammoniak: SCHINDLER, *H.* **13**, 433. Über die Isolierung und Bestimmung von Guanin in Organen und Faeces vgl. F. HOPPE-SEYLER, G. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 875, 941.

$C_5H_5ON_5 + HCl$. Nadeln mit $1 H_2O$ (aus verd. Salzsäure) (UNGER, *Ann. Phys.* **65** [1845], 227; *A.* **59**, 67) oder mit $2 H_2O$ (SCHERER, *A.* **112**, 277). Verliert unterhalb 100° das Krystallwasser, bei 200° allen Chlorwasserstoff (U.). — $C_5H_5ON_5 + 2HCl$. *B.* Beim Behandeln von Guanin mit trocknem Chlorwasserstoff (U.). Verliert unterhalb 100° 1 HCl. — $C_5H_5ON_5 + HBr + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schmilzt im Krystallwasser bei ca. 180° (KERNER, *A.* **103**, 268), wasserfrei bei 218° (NEUBERG, *B.* **35**, 1470 Anm.). — $C_5H_5ON_5 + HI + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Jodwasserstoffsäure; wird am Licht und an der Luft gelb (K.). — $2C_5H_5ON_5 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (U.; E. FISCHER, *B.* **30**, 2252). — $C_5H_5ON_5 + CrO_3$. *B.* Aus dem nachfolgenden Salz beim Erhitzen auf 115° (WULFF, *H.* **17**, 479). — $2C_5H_5ON_5 + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Prismen (W., *H.* **17**, 478; vgl. CAPRANICA, *H.* **4**, 235). — $C_5H_5ON_5 + HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Haarförmige Krystalle. Verwittert an der Luft (UNGER, *A.* **59**, 64). — $3C_5H_5ON_5 + 4HNO_3 + 4H_2O$. Krystalle (U.). — $3C_5H_5ON_5 + 5HNO_3 + 5^1/_2 H_2O$. Krystalle (U.). — $C_5H_5ON_5 + 2HNO_3 + 2H_2O$. Prismen (U.). — $C_5H_5ON_5 + HPO_3 + aq$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Säuren (WULFF, *H.* **17**, 483). Enthält bei 120° noch $^1/_2 H_2O$.

$NH_4C_5H_4ON_5$ (bei 110°). Niederschlag (KOSSEL, *H.* **7**, 18). — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige, leicht verwitternde Blätter (UNGER, *Ann. Phys.* **65** [1845], 234; *A.* **59**, 68). — Verbindung mit Silberoxyd (?). Vgl. hierüber BURIAN, HALL, *H.* **38**, 368. — $C_5H_5ON_5 + AgNO_3$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kalter konzentrierter Salpetersäure (STRECKER, *A.* **118**, 153; LIPPMANN, *B.* **29**, 2649). — $BaC_5H_3ON_5 + aq$. Prismen (STR., *A.* **118**, 154). — $2C_5H_5ON_5 + 2HCl + ZnCl_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (NEUBAUER, KERNER, *A.* **101**, 330). — $4C_5H_5ON_5 + 4HCl + 5CdCl_2 + 9H_2O$. Blättchen. Schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Wasser und Säuren (N., K., *A.* **101**, 329). — $C_5H_5ON_5 + HgCl_2 + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Aus salzsaurem Guanin und Quecksilberchlorid in wäßr. Lösung (N., K., *A.* **101**, 323). Mikroskopische Prismen und Säulen. Leicht löslich in Säuren sowie in Kaliumcyanid-Lösung. — $2C_5H_5ON_5 + 2HCl + HgCl_2 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer konz. Lösung von Guaninhydrochlorid mit einer heißen alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid (N., K., *A.* **101**, 326). Niederschlag. — $C_5H_5ON_5 + HI + 2BiI_3 + 2H_2O$. Mikroskopische, rote Nadeln. Verliert unterhalb 100° Krystallwasser und wird schwarzviolett (WULFF, *H.* **17**, 488). — $4C_5H_5ON_5 + H_4[Fe(CN)_6] + 8H_2O$. Mikroskopische, braungelbe Prismen. Wird bei 120—130° wasserfrei unter Grünfärbung (W., *H.* **17**, 481). — $2C_5H_5ON_5 + H_2[Fe(CN)_5NO] + 1^1/_2 H_2O$. Mikroskopische, ziegelrote Säulen (W.). — $C_5H_5ON_5 + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (UNGER, *A.* **59**, 59; LIPPMANN, *B.* **29**, 2649). Schwer löslich in Wasser, leicht in Soda-Lösung (U.). — Pikrat $C_5H_5ON_5 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Goldgelbe Krystalle. Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich von 190° an (WULFF, *H.* **17**, 480). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in der Wärme ziemlich leicht löslich in Säuren, leicht in Alkalien. — Pikrat des Silbersalzes $AgC_5H_4ON_5 + C_6H_3O_7N_3 + 1^1/_2 H_2O$. Gelb, amorph (W., *H.* **17**, 487). — Oxalat $3C_5H_5ON_5 + 2C_2H_2O_4$. Krystalle. Bleibt bei 120° unverändert (UNGER, *Ann. Phys.* **65** [1845], 233). — Tartrat $3C_5H_5ON_5 + 2C_4H_6O_6 + H_2O$. Gelbliche Krystalle. Bleibt bei 120° unverändert (U., *Ann. Phys.* **65**, 231). — Pikrolonat $C_5H_5ON_5 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle (aus Wasser) (LEVENE, *Bio. Z.* **4**, 320).

Guanosin (Vernin) $C_{10}H_{13}O_5N_5$, s. Guanin-d-ribosid, Syst. No. 4750 C.

2-Oxo-6-imino-tetrahydropurin bezw. 2-Oxy-6-amino-purin $C_5H_5ON_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

```
      HN—C:NH                    N═C·NH₂
I.  OC  C—NH＞CH        II.  HO·C  C—NH＞CH
      HN—C——N╱                   N—C——N╱
```

B. Beim Schütteln von 8-Chlor-2-äthoxy-6-amino-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 30—40° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2245). — Undeutlich krystallinisch. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Löslich in verd. Ammoniak, ziemlich leicht löslich in heißer rauchender Salzsäure. — $2C_5H_5ON_5 + H_2SO_4 + H_2O$ (bei 120°). Prismen.

2.6-Diimino-tetrahydropurin bezw. **2.6-Diamino-purin** $C_5H_6N_6$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5(oder 2.4.6)-Triamino-6(oder 5)-formamino-pyrimidin (Bd. XXV, S. 424) auf den Schmelzpunkt (TRAUBE, *B.* **37**, 4547). — Prismen (aus Wasser). Gibt in heißer salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag. — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich. — Chloroplatinat. Dunkle Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

```
        HN—C:NH                      N=C·NH₂
I.  HN:C   C—NH\          II. H₂N·C   C—NH\
        HN—C——N//CH                  N—C——N//CH
```

2. N-Derivate des Xanthins, entstanden durch Kuppelung mit Methylalkohol.

a) Monomethyl-Derivate des Xanthins.

1-Methyl-xanthin $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *V.* und *B.* Erscheint im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von Paraxanthin (KRÜGER, SCHMIDT, *B.* **32**, 2680) oder Kaffein (K., *B.* **32**, 3336) sowie im Harn von Menschen nach Genuß von Kaffee oder Tee (K., SALOMON, *H.* **24**, 380; **26**, 358; vgl. K., *Bio. Z.* **15**, 361). Entsteht bei der Autolyse von Nebennieren des Rindes (OKERBLOM, *H.* **28**, 61). — 1-Methyl-xanthin entsteht aus dem Natriumsalz des 1-Methyl-4-amino-5-formamino-uracils (Bd. XXV, S. 483) beim Erhitzen auf 230—240° (ENGELMANN, *B.* **42**, 181). — Blättchen (aus Essigsäure), mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Löst sich in Wasser schwer, doch leichter als Xanthin (K., SA., *H.* **24**, 381; E.). Leicht löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren (K., SA., *H.* **24**, 381). Die mineralsauren Salze werden durch Wasser leicht zerlegt (K., SA., *H.* **24**, 382). — Liefert bei der Bromierung 1-Methyl-8-brom-xanthin (K., SA., *H.* **26**, 369). Wird in alkal. Lösung durch Dimethylsulfat (E.) oder Methyljodid (K., SA., *H.* **26**, 368) in Theophyllin und weiter in Kaffein übergeführt. — 1-Methyl-xanthin besitzt nur schwache diuretische Wirkung (E.). — Beim Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,4) hinterbleibt ein gelber Rückstand, der sich auf Zusatz von Natronlauge orange färbt (K., SA., *H.* **24**, 382). Erwärmt man 1-Methyl-xanthin mit konz. Salzsäure und Kaliumchlorat und verdampft zur Trockne, so gibt der Rückstand bei Berührung mit Ammoniak eine purpurrote, mit Natronlauge eine purpurrote bis blauviolette Färbung (K., SA., *H.* **24**, 382). 1-Methyl-xanthin gibt kein schwer lösliches Bariumsalz (Unterschied von 3-Methyl-xanthin) (K., SA., *H.* **26**, 368). Quantitative Bestimmung durch Fällung mit Kupfersulfat und $NaHSO_3$: K., SCHMID, *H.* **45**, 5; vgl. STEUDEL, CHOU, *H.* **116**, 223; SALKOWSKI, *H.* **119**, 121. Trennung von Xanthin auf Grund der größeren Löslichkeit in verd. Salpetersäure: K., SA., *H.* **26**, 357. — Salze: KRÜGER, SALOMON, *H.* **24**, 381. — Hydrochlorid. Blättchen und Säulen (aus konz. Salzsäure). — Nitrat. Prismen (aus konz. Salpetersäure). — Natriumsalz. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Verbindung mit Silbernitrat. Nadeln. Verhält sich wie die entsprechende Verbindung des Xanthins. — Chloroaurat. Säulen. — Chloroplatinat. Nadeln oder Prismen.

```
CH₃·N—CO
   OC   C—NH\
   HN—C——N//CH
```

3-Methyl-xanthin $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *V.* und *B.* Erscheint im Harn von Hunden nach Verfütterung von Theophyllin (KRÜGER, SCHMID, *H.* **36**, 9). Im Harn von Hunden und Kaninchen (BONDZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1114; K., SCHMIDT, *B.* **32**, 2678) und von Menschen (K., SCHMID, *Ar. Pth.* **45**, 259; vgl. Bo., Go., *B.* **28**, 1117) nach Eingabe von Theobromin, neben 7-Methyl-xanthin. Im Harn von Hunden nach Verfüttern von Kaffein (ALBANESE, *Ar. Pth.* **35**, 456; *B.* **32**, 2280; K., SCHMIDT, *B.* **32**, 2679). — 3-Methyl-xanthin entsteht beim Erwärmen von 3-Methyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Formaldehyd in Essigsäure und nachfolgenden Behandeln mit Eisenchlorid (TRAUBE, NITHACK, *B.* **39**, 229). Aus dem Natriumsalz des 3-Methyl-4-amino-5-formamino-uracils (Bd. XXV, S. 483) beim Erhitzen bis auf 220° (TR., *B.* **33**, 3049). Beim Erwärmen von 3-Methyl-8-chlor-xanthin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, F. ACH, *B.* **31**, 1986; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 857). Beim Erhitzen von 3-Methyl-xanthin-carbonsäure-(8) auf 260° (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1011). — Nadeln (aus Essigsäure), Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Wird gegen 360° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen (F., A.; vgl. B. & S.). Löslich in 300—350 Tln. siedendem Wasser (F., A.; B. & S.; TR.), schwerer löslich in Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Essigester (F., A.). Ziemlich leicht löslich in Ammoniak, leicht in verd. Alkalien und Säuren (F., A.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 10—14° 3-Methyl-desoxyxanthin (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3370). Wird von siedendem Barytwasser nur sehr wenig

```
    HN—CO
   OC   C—NH\
CH₃·N—C——N//CH
```

angegriffen (TA., MAYER, *B.* **41**, 2555). Gibt in warmer alkalischer Lösung beim Behandeln mit $1^1/_4$ Mol Methyljodid Theobromin (F., A.; B. & S.; TR., *B.* **33**, 3050), mit $2^1/_4$ Mol Methyljodid Kaffein (F., A.; B. & S.). Kaffein erhält man auch beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (BONDZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1116). Pharmakologische und toxische Wirkung auf Frösche und Säugetiere: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2555; ALBANESE, *Ar. Pth.* **43**, 306; N. ACH, *Ar. Pth.* **44**, 332, 343. — Der beim Eindampfen von 3-Methylxanthin mit Chlorwasser oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure hinterbleibende Rückstand gibt mit Ammoniak eine purpurrote Färbung (F., A.; TRAUBE, NITHACK, *B.* **39**, 230). Silbernitrat fällt aus ammoniakalischer Lösung einen gallertartigen Niederschlag, aus salpetersaurer Lösung eine in Nadeln bezw. Prismen krystallisierende Verbindung (F., A.; TR., N.). — Salze: F., A., *B.* **31**, 1987. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). — Hydrojodid. Prismen. — Nitrat. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser.

7-Methyl-xanthin, Heteroxanthin $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *V.* und *B.* Im Saft der Zuckerrübe (Beta vulgaris) (BRESLER, *H.* **41**, 538). Findet sich im Harn von Menschen nach Genuß von Kaffee oder Tee (SALOMON, *B.* **18**, 3407; KRÜGER, SA., *H.* **24**, 369, 376; **26**, 367; vgl. KR., *Bio. Z.* **15**, 361). Im Harn des mit Fleisch genährten Hundes (SA., NEUBERG, *C.* **1904** II, 1421; vgl. SA., *H.* **11**, 412). Erscheint im Harn von Menschen, Hunden und Kaninchen nach Eingabe von Theobromin (BONDZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1114; KR., SCHMIDT, *B.* **32**, 2678; KR., SCHMID, *Ar. Pth.* **45**, 259) sowie im Harn von Kaninchen nach Verfüttern von Kaffein (Bo., Go., *B.* **28**, 1117; KR., SCHMIDT, *B.* **32**, 2679; KR., *B.* **32**, 3336). — Heteroxanthin entsteht beim Erhitzen von 7-Methyl-2.6-dichlor-purin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2403; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 98638; *C.* **1898** II, 951; *Frdl.* **5**, 848). Beim Erhitzen von 7-Methyl-2-chlor-6-äthoxy-purin (S. 394) mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (F., *B.* **30**, 2405). Aus 7-Methyl-2-chlor-hypoxanthin (B. & S., D. R. P. 96925; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 846) oder 7-Methyl-2-chlor-adenin (F., *B.* **31**, 117) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125°. Beim Behandeln von 7-Methyl-guanin mit salpetriger Säure (KRÜGER, SALOMON, *H.* **26**, 391). Beim Erwärmen von 8-Chlor-heteroxanthin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (B. & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 858).

```
HN1————6CO
 |        |
OC2     5C—N(CH3)7
 |        ||      \
 |        ||       8CH
 |        ||      /
HN3————4C———N9
```

Säulen und Nadeln (aus Wasser); Blättchen (BONDZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1117; vgl. BALKE, *J. pr.* [2] **47**, 545). Sintert oberhalb 360°, schmilzt und zersetzt sich gegen 380° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2404). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SALOMON, *B.* **18**, 3408), unlöslich in Chloroform (Bo., Go.); löslich in 142 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **32**, 2404). Leicht löslich in Ammoniak (SA.). Konstante der basischen Dissoziation bei 40,1° k_b: $1{,}18\times10^{-13}$, Konstante der sauren Dissoziation bei 40,1° k_a: $4{,}02\times10^{-11}$ (bestimmt aus den Löslichkeiten in Wasser und verd. Natronlauge bezw. Salzsäure) (WOOD, *Soc.* **89**, 1840, 1842). — Heteroxanthin gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung neben Harnstoff bezw. Ammoniak 1 Mol Methylamin (JOLLES, *B.* **33**, 1246, 2120). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 9—11° Desoxyheteroxanthin (TAFEL, WEINSCHENK, *B.* **33**, 3374). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° in Sarkosin, Ammoniak, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd gespalten (KRÜGER, SALOMON, *H.* **21**, 172). Heteroxanthin ist sehr beständig gegen siedendes Barytwasser (TA., MAYER, *B.* **41**, 2555). Gibt beim Kochen mit 2 Mol Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge Kaffein (KR., SALOMON, *H.* **21**, 178). — Pharmakologische und toxische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556; ALBANESE, *Ar. Pth.* **43**, 305; N. ACH, *Ar. Pth.* **44**, 330, 343. — Beim Eindampfen mit Chlorwasser und Salpetersäure und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak entsteht eine rote Färbung, die bei Einw. von Natronlauge in Blau übergeht (SALOMON, *B.* **18**, 3408). Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: SALOMON. Quantitative Bestimmung im Harn auf Grund der Fällbarkeit mit Kupfersulfat und Natriumdisulfit $NaHSO_3$: KRÜGER, SCHMID, *H.* **45**, 5, 12; vgl. a. STEUDEL, CHOU, *H.* **116**, 223; SALKOWSKI, *H.* **119**, 121. Zum mikroskopischen Nachweis sehr geringer Mengen Heteroxanthin und zur Unterscheidung von den isomeren Methylxanthinen eignet sich das in Natronlauge sehr schwer lösliche Natriumsalz (SALOM., *B.* **18**, 3408). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt (SALOM., *B.* **18**, 3408; KR., SALOM., *H.* **24**, 370). — Nitrat. Blättchen (aus verd. Salpetersäure) (KR., SALOM., *H.* **24**, 370). — $NaC_6H_5O_2N_4 + 5H_2O$. Säulen und Tafeln (aus verd. Natronlauge) (SALOM., *B.* **18**, 3408; BONDZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1116; KR., SALOM., *H.* **24**, 369; vgl. F., *B.* **30**, 2404). Löslich in ca. 2077 Tln. $3^1/_3$%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (KR., SALOM., *H.* **26**, 360). — Verbindung mit Silbernitrat. Blätter und Prismen (aus verd. Salpetersäure) (SALOM., *B.* **18**, 3408; KR., SALOM., *H.* **24**, 371). Löslichkeit in Salpetersäure (D: 1,1): KR., SALOM., *H.* **26**, 360. — $Ba(C_6H_5O_2N_4)_2$. Krystalle (Bo., Go.).

```
HN—CO
 |   |
OC   C———N
 |   ||    \
 |   ||     CH
HN—C—N(CH3)/
```

9-Methyl-xanthin $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln einer Suspension von 9-Methyl-8-thio-harnsäure (Syst. No. 4156) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 120437; *C.* **1901** I, 1219; *Frdl.* **6**, 1181). — Nadeln (aus Wasser). F: 384° (Zers.). Löslich in ca. 280 Tln. siedendem Wasser. Löslich in verd. Säuren und Alkalien unter Bildung der entsprechenden Salze. — Der nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Kaliumchlorat hinterbleibende Rückstand gibt mit Ammoniak eine rote Färbung. 9-Methyl-xanthin gibt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag.

```
     HN—CO
      |   |
HN:C  C—N(CH3)
      |   ||     \
      |   ||      CH
     HN—C———N  /
```

7-Methyl-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin (7-Methyl-6-oxy-2-amino-purin), 7-Methyl-guanin, Epiguanin $C_6H_7ON_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *V.* Im menschlichen Harn (KRÜGER, SALOMON, *H.* **24**, 387; **26**, 355, 390; KR., *Bio. Z.* **15**, 363). — *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-2-chlor-hypoxanthin mit bei 5° gesättigtem Ammoniak auf 150° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2411; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 837). Beim Kochen von 7-Methyl-2-chlor-adenin mit verd. Natronlauge (F., *B.* **31**, 544). — Nadeln (aus Wasser), Prismen. Wird bei raschem Erhitzen bei ca. 390° dunkel und verkohlt bei höherer Temperatur (F., *B.* **30**, 2412). Löslich in ca. 900 Tln. siedendem Wasser, viel schwerer löslich in Alkohol; schwer löslich in Ammoniak, löslich in verd. Alkalilaugen, leicht löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure, schwerer in verd. Salpetersäure (F., *B.* **30**, 2412). — Liefert bei Einw. von Salzsäure und Kaliumchlorat Guanidin (F., *B.* **30**, 2413). Wird von siedender verdünnter Kalilauge kaum angegriffen (F., *B.* **31**, 3270). Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure Heteroxanthin (KR., SA., *H.* **26**, 391). — Liefert beim Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,4) einen gelben Rückstand, der mit Natronlauge orangerot, in der Wärme schwach violett wird (KR., SA., *H.* **24**, 389). Der beim Eindampfen mit konz. Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltene Rückstand färbt sich mit Ammoniak violettrot (KR., SA., *H.* **24**, 389). Silbernitrat erzeugt in salpetersaurer Lösung einen krystallinischen Niederschlag (F., *B.* **30**, 2413). — Salze: F., *B.* **30**, 2412. — Hydrochlorid. Prismen oder Nadeln (aus Salzsäure). — Sulfat. Plättchen (aus verd. Schwefelsäure). — Natriumsalz. Nadeln (aus konz. Natronlauge). — Chloroaurat. Gelbrote Nadeln (aus Salzsäure). Leicht löslich in warmer Salzsäure. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln oder Spieße; orangerote Prismen (aus konz. Lösungen) (F., *B.* **30**, 2412; KR., SA., *H.* **24**, 388). — Pikrat $C_6H_7ON_5 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln, Blättchen oder mikroskopische Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 257° (unkorr.) (KR., SA., *H.* **26**, 392). 1 g löst sich bei 18° in ca. 2700 cm^3 Wasser.

Mit Epiguanin vermutlich identisch ist eine von BALKE (*J. pr.* [2] **47**, 544, 563) und SALOMON (*H.* **18**, 207) im menschlichen Harn, von SA. auch im Harn von Rindern und Schweinen aufgefundene, als Episarkin bezeichnete Verbindung (vgl. dazu KRÜGER, SALOMON, *H.* **24**, 390; **26**, 394).

```
     HN—C:NH
      |   |
HN:C  C—N(CH3)
      |   ||     \
      |   ||      CH
     HN—C———N  /
```

7-Methyl-2.6-diimino-tetrahydropurin (7-Methyl-2.6-diamino-purin) $C_6H_8N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-2.6-dichlor-purin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 160° (E. FISCHER, *B.* **31**, 118; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 837). — Nadeln (aus Wasser). F: gegen 390° (korr.; Zers.) (F.). Löslich in ca. 90 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Mineralsäuren krystallisierte Salze.

b) Dimethyl-Derivate des Xanthins.

```
CH3·N———CO
    |1   6|
OC2     5C—NH
    |    ||  7  8\
    |3  4||  9    CH
CH3·N———C——N  /
```

1.3-Dimethyl-xanthin, Theophyllin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *Literatur:* E. FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]. — Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* **30**, 553.

V. In geringer Menge in den Teeblättern (KOSSEL, *H.* **13**, 298; *B.* **21**, 2164). Zur Darstellung aus Teeblättern vgl. Ko.; POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 113. Aus 1.3-Dimethyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 483) beim Erhitzen auf 250—260° (TRAUBE, *B.* **33**, 3041, 3053) sowie beim Erhitzen mit verd. Natronlauge, alkoh. Kalilauge oder Kaliumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D.R.P. 138444; *C.* **1903** I, 370; *Frdl.* **7**, 680). Beim Erhitzen von 1-Methyl-xanthin mit überschüssigem Methyljodid in alkoholisch-wäßriger Natronlauge im Rohr auf 100° (KRÜGER, *B.* **33**, 3665). Aus 8-Chlor-theophyllin beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, ACH, *B.* **28**, 3139; **39**, 430; FI., D.R.P. 86562; *Frdl.* **4**, 1249). Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-7-chlormethyl-8-trichlormethyl-xanthin (S. 484) mit Wasser (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 151133; *C.* **1904** I, 1430; *Frdl.* **7**, 673). Findet sich im Hundeharn nach Verfütterung von Kaffein (KRÜ., *B.* **32**, 2820).

Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SCHEIBE, *H.* **13**, 301; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 595). F: 264° (KOSSEL, *H.* **13**, 302; *B.* **21**, 2166), 268° (EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 1387). Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (Ko.), unlöslich in Äther (Ei.). Leicht löslich in verd. Ammoniak (Ko.). Konstante der sauren Dissoziation k_a bei 25°: $1,69\times10^{-9}$ (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des Natriumsalzes, der durch Verseifung von Methylacetat bestimmt wurde) (WOOD, *Soc.* **89**, 1844; vgl. OGSTON, *Soc.* **1935**, 1376). Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 25°: $1,9\times10^{-14}$, bei 40°: $5,7\times10^{-14}$ (berechnet aus den Löslichkeiten in Wasser und in Salzsäure oder aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verseifung von Methylacetat bestimmt wurde) (WOOD; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [Berlin 1912], S. 1186). — Theophyllin liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und verd. Salzsäure Dimethylalloxan (Bd. XXIV, S. 511) (Ko.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure Methylamin, Harnstoff und Ammoniak (JOLLES, *B.* **33**, 2119; vgl. J., *B.* **33**, 1247). Bei der elektrolytischen Reduktion in 30%iger Schwefelsäure entsteht Desoxytheophyllin (S. 412) (TAFEL, DODT, *B.* **40**, 3753). Wird bei 15-stündigem Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 100° zu 45% hydrolytisch gespalten (TA., MAYER, *B.* **41**, 2555). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf 100° erhält man Kaffein (S. 461) (Ko.). Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 8>-theophyllin (Syst. No. 4159) (BURIAN, *B.* **37**, 704; H. FISCHER, *H.* **60**, 73).

Theophyllinnatrium wird im Organismus des Hundes nach Verfütterung zu 3-Methylxanthin abgebaut (KRÜGER, SCHMID, *H.* **36**, 9). — Theophyllinnatrium findet unter dem Namen Theocin Verwendung als Diureticum (EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 1387; DRESER, *C.* **1904** I, 1454; ACH, *Ar. Pth.* **44**, 341). Zur pharmakologischen Wirkung des Theophyllins vgl. SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556, 2558; vgl. ferner BOCK in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 510ff.; H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 401.

Theophyllin gibt beim Eindampfen mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Natronlauge stärker gelb wird (KOSSEL, *H.* **13**, 304). Beim Eindampfen mit Chlorwasser oder Bromwasser hinterbleibt ein scharlachroter Rückstand, der mit Ammoniak violett und durch überschüssige Natronlauge entfärbt wird (Ko., *H.* **13**, 304; *B.* **21**, 2166). Wird aus wäßr. Lösungen sowie aus Harn durch Kochen mit Kupfersulfat- und Natriumdisulfit-Lösung gefällt (KRÜGER, *B.* **32**, 2823; KRÜ., SCHMID, *H.* **45**, 4; STEUDEL, CHOU, *H.* **116** [1921], 223; SALKOWSKI, *H.* **119** [1922], 121).

$C_7H_8O_2N_4+HCl+H_2O$. Tafelförmige Krystalle. Spaltet bei 100° den Chlorwasserstoff und das Krystallwasser vollständig ab (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 116; SCHWABE, *Ar.* **245**, 402). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion (P.). — $C_7H_8O_2N_4+HBr+H_2O$. Blättchen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und einen Teil des Bromwasserstoffs (SCHW.). — Natriumsalz, Theocin. Krystalle (KOSSEL, *H.* **13**, 303; *B.* **21**, 2166; KRÜGER, *B.* **32**, 2824). Leicht löslich in Wasser (Ko.). — $AgC_7H_7O_2N_4+{}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus verd. Ammoniak). Wird bei 130° wasserfrei (Ko.). Leicht löslich in verd. Salpetersäure. — $C_7H_8O_2N_4+HCl+AuCl_3+H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 285° (P.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_8O_2N_4+2HCl+PtCl_4$. Tafeln. Schmilzt nicht bis 280° (P.). Leicht löslich in Wasser. — Verbindung mit Bariumsalicylat $2C_7H_8O_2N_4+Ba(C_7H_5O_3)_2$. *B.* Aus Theophyllin und Bariumsalicylat in wäßr. Lösung (AGFA, D.R.P. 168293; *C.* **1906** I, 1122; *Frdl.* **8**, 1131). Pulver. Leicht löslich in Wasser. Beständig gegen Kohlendioxyd. — Verbindung mit Gallussäure $C_7H_8O_2N_4+C_7H_6O_5$. *B.* Aus Theophyllin und Gallussäure in siedendem Wasser (BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 319). Graue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Verbindung mit Piperazin $C_7H_8O_2N_4+C_4H_{10}N_2$. *B.* Aus Theophyllin und Piperazin beim Schmelzen auf dem Wasserbad oder beim Behandeln mit wenig Wasser (Chem. Werke Byk, D.R.P. 214376; *C.* **1909** II, 1510; *Frdl.* **9**, 1017). Krystalle. Dissoziiert beim Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Wird durch Kohlendioxyd unter Abspaltung von Theophyllin zersetzt.

1.7-Dimethyl-xanthin, Paraxanthin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *Literatur:* E. FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]. — Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* **30**, 554, 2408.

```
CH3·N———CO
    |1   6|
    |     |
  OC2    5C—N(CH3)
    |     ‖   7    \
    |3   4‖       9 8 CH
   HN————C————N //
```

B. Beim Erhitzen von 1.7-Dimethyl-2-chlor-hypoxanthin (S. 426) mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 125—130° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2408; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 847). Aus 8-Chlor-paraxanthin beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (F., CLEMM, *B.* **31**, 2623; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 105050; *C.* **1899** II, 1078; *Frdl.* **5**, 850). Entsteht in geringer Menge im menschlichen Organismus nach dem Genuß von Kaffee oder Tee und findet sich dann im Harn (THUDICHUM, *Annals of Chemical Medicine*, London **1** [1879], 160 [zitiert bei SALOMON, *H.* **11**, 415]; SALOMON,

B. **16**, 195; **18**, 3406; KRÜGER, *Bio. Z.* **15**, 361; STEUDEL, ELLINGHAUS, *H.* **127** [1923], 296). Entsteht neben anderen Produkten im Organismus des Hundes (KRÜ., *B.* **32**, 2820) oder des Kaninchens (KRÜ., *B.* **32**, 3336) nach Verfütterung von Kaffein und findet sich dann im Harn.

Scheidet sich bei langsamem Krystallisieren aus Wasser in wasserhaltigen, monoklin prismatischen (ARZRUNI, *B.* **16**, 197; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 594) Tafeln, bei raschem Krystallisieren in wasserfreien Nadeln aus (SALOMON, *H.* **15**, 319). F: 298—299° (korr.) (E. FISCHER, *B.* **30**, 2408), 289° (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 118). Unlöslich in Alkohol und Äther (SA., *B.* **16**, 198); löslich in ca. 24 Tln. heißem Wasser (F., *B.* **30**, 2409). Löslich in Ammoniak, Salzsäure und Salpetersäure (SA., *B.* **16**, 198). Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 25°: $2,2 \times 10^{-9}$ (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des Natriumsalzes, der durch Verseifung von Methylacetat bestimmt wurde) (WOOD, *Soc.* **89**, 1844; vgl. OGSTON, *Soc.* **1935**, 1376). Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 40,1°: $3,3 \times 10^{-14}$ (berechnet aus den Löslichkeiten in Wasser und in Salzsäure) (WOOD). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in 30%iger Schwefelsäure Desoxyparaxanthin (S. 412) (TAFEL, DODT, *B.* **40**, 3755). Bei 15-stündigem Erhitzen mit 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° wird Paraxanthin zu 32% (F., *B.* **31**, 3269), bei 15-stündigem Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 100° zu 45% unter Ammoniak-Entwicklung hydrolytisch gespalten (TA., MAYER, *B.* **41**, 2555). Gibt mit überschüssiger Quecksilberchlorid-Lösung eine in Prismen krystallisierende, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung (SA., *B.* **18**, 3406). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und 1n-Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad Kaffein (F., *B.* **30**, 2409).

Wird im Organismus des Kaninchens nach Verfütterung zu 1-Methyl-xanthin abgebaut (KRÜGER, SCHMIDT, *B.* **32**, 2680). — Paraxanthin wirkt stark diuretisch (ACH, *Ar. Pth.* **44**, 340). Zur pharmakologischen Wirkung vgl. a. SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556, 2558; BRAHM, SCHMID in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 1053; BOCK in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmokologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 529, 575.

Paraxanthin gibt beim Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak-Gas eine rote Färbung; beim Eindampfen mit Salpetersäure und Versetzen mit Natronlauge entsteht nur eine schwache Gelbfärbung (SALOMON, *B.* **16**, 198). Wird aus wäßr. Lösungen sowie aus Harn durch ammoniakalische Silber-Lösung oder durch Kochen mit Kupfersulfat- und $NaHSO_3$-Lösung gefällt (KRÜGER, SALOMON, *H.* **26**, 373; KRÜ., *B.* **32**, 2823; KRÜ., SCHMID, *H.* **45**, 4; STEUDEL, CHOU *H.* **116** [1921], 223; SALKOWSKI, *H.* **119** [1922], 121; vgl. NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 711; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 186).

$C_7H_8O_2N_4 + HCl + H_2O$. Tafeln. Verliert bei 100° den Chlorwasserstoff und das Krystallwasser (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 118; SCHWABE, *Ar.* **245**, 402). Wird beim Behandeln mit Wasser zersetzt (POMM.). — $C_7H_8O_2N_4 + HBr + H_2O$. Krystalle. Gibt bei 100° das Krystallwasser ab (POMM.). — $NaC_7H_7O_2N_4 + 4H_2O$. Krystalle (E. FISCHER, *B.* **30**, 2409). Schwer löslich in Natronlauge. — Kupfersalz. Nadeln (KRÜGER, SCHMID, *H.* **45**, 5). — Silbersalz. Niederschlag (KRÜ., SCHM.). Löslich in verd. Ammoniak. — $C_7H_8O_2N_4 + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 227—228° (POMM.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_8O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Krystalle (KRÜ., SALOMON, *H.* **24**, 376). Triklin pinakoidal (ARZRUNI; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 594).

3.7-Dimethyl-xanthin, Theobromin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *Literatur und Geschichtliches*: E. FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]; F., *B.* **32**, 443. — Zur Konstitution vgl. F., *B.* **30**, 1839.

```
 HN———CO
  |1    6|
 OC2   5C—N(CH3)
  |3    4||  7    8 >CH
CH3·N———C————N9
```

Vorkommen und Bildung.

Theobromin kommt in den Kakaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao vor (WOSKRESSENSKI, *A.* **41**, 125); geschälte, gerottete, aber noch nicht geröstete Bohnen enthalten nach KREUTZ (*C.* **1909** I, 219; II, 68) 1,5—2,4% in freier und 1,3—2,8% in gebundener Form (als Glucosid?), nach PROCHNOW (*Ar.* **247**, 711) 1,5—1,8%. Findet sich in jungen Blättern von Theobroma Cacao bis zu 0,5% der Trockensubstanz (DEKKER, *C.* **1903** I, 237). In geringer Menge in den Colanüssen, den Samen von Cola acuminata (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *C. r.* **94**, 802). Ist in jungen Blättern von Cola acuminata zu 0,1%, bezogen auf wasserfreie Substanz, enthalten (DEKKER). Weitere Angaben über Vorkommen von Theobromin s. bei J. v. WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, 4. Aufl. [Leipzig 1927], S. 46; WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1931], S. 768—773, 779.

Theobromin entsteht beim Erhitzen des getrockneten Bleisalzes des Xanthins mit Methyljodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *A.* **215**, 311). Beim Erhitzen von 3-Methyl-xanthin

mit 1¼ Mol Methyljodid und 1¼ Mol 1n-Kalilauge im Rohr auf 80° (F., ACH, *B.* **31**, 1987; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854). Beim Behandeln von 3.7-Dimethyl-2-oxo-6-imino-tetrahydropurin (S. 461) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei 80° (F., *B.* **30**, 1845; BOE. & Söhne, D.R.P. 97577; *C.* **1898** II, 528; *Frdl.* **5**, 839). Aus 8-Chlor-theobromin beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (F., ACH, *B.* **31**, 1985; BOE. & Söhne, D.R.P. 99122; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 852). Beim Kochen von 8-Trichlormethyl-theobromin (S. 483) mit Wasser (BOE. & Söhne, D.R.P. 151133; *C.* **1904** I, 1430; *Frdl.* **7**, 672). Entsteht neben anderen Produkten im Organismus des Hundes nach Verfütterung von Kaffein und findet sich dann im Harn (KRÜGER, *B.* **32**, 2820). — *Darst.* Man mischt entölte Kakaomasse mit dem halben Gewicht Calciumhydroxyd, kocht das Gemisch wiederholt mit 80%igem Alkohol aus und dampft die Extrakte ein (SCHMIDT, PRESSLER, *A.* **217**, 288). Man kocht Kakaoschalen mehrmals mit Wasser aus, fällt die Auszüge mit basischem Bleiacetat und versetzt das Filtrat mit etwas überschüssiger Schwefelsäure; dann neutralisiert man die Lösung mit Magnesiumcarbonat und dampft nach Zusatz von Magnesiumoxyd ein; den Rückstand extrahiert man mit siedendem 80%igem Alkohol und dampft die Auszüge ein (DRAGENDORFF, *Ar.* **213**, 2; *B.* **11**, 1689). Theobromin wird aus entfetteten Kakaoschalen durch Extraktion mit Benzol oder Toluol technisch gewonnen (EMDE in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd, VIII [Berlin-Wien 1931], S. 570).

Physikalische Eigenschaften.

Krystalle (aus Wasser). Schmeckt bitter (KELLER, *A.* **92**, 73). Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 351° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 246), 329—330° (MICHAEL, *B.* **28**, 1632). Sublimiert unter gewöhnlichem Druck bei 290—295° (KELLER); Sublimation im Vakuum: KEMPF; KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2241. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 846,45 kcal/Mol (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 380). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 378; *Fr.* **43**, 166. Löslich in ca. 150 Tln. siedendem Wasser (TREUMANN, *Ar.* **213**, 7); 1 l Wasser von 18° löst 0,3047 g Substanz (PAUL, *Ar.* **239**, 68). 100 cm^3 absol. Alkohol lösen bei 20° 0,007 g (Süss, *Fr.* **32**, 57; vgl. TREU.), bei 21° 0,045 g (FRANÇOIS, *C.* **1898** II, 66). 100 cm^3 Äther lösen bei 20° 0,004 g (Süss; vgl. TREU.); 1 Tl. löst sich in 3125 Tln. siedendem Äther (GÖCKEL, *C.* **1897** II, 402); 100 cm^3 Chloroform lösen bei 20° 0,025 g (Süss; vgl. TREU.); 1 Tl. löst sich in 4703 Tln. siedendem Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff bei 18° (GÖCKEL); 100 cm^3 Benzol lösen bei 20° 0,0015 g (Süss; vgl. TREU.); unlöslich in Petroläther bei 20° (Süss). Löslich in Natriumsilicat- und Trinatriumphosphat-Lösungen, fast unlöslich in Soda-, Dialkaliphosphat- und Natriumborat-Lösungen (BRISSEMORET, *C.* **1898** I, 780). Absorptionsspektrum in wäßriger und ammoniakalischer Lösung: HARTLEY, *Soc.* **87**, 1803, 1810. Konstante der sauren Dissoziation k_s bei 18°: $0,9 \times 10^{-10}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (PAUL, *Ar.* **239**, 79; vgl. WOOD, *Soc.* **89**, 1844; OGSTON, *Soc.* **1935**, 1376), bei 25°: $1,1 \times 10^{-10}$ (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des Natriumsalzes, der durch Verseifung von Methylacetat bestimmt wurde) (WOOD, *Soc.* **89**, 1843). Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 18°: $1,3 \times 10^{-14}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (PAUL), bei 40,1°: $4,63 \times 10^{-14}$ (berechnet aus den Löslichkeiten in Wasser und in Salzsäure) (WOOD). Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids (bestimmt durch Farbänderung von Methylorange): VELEY, *Soc.* **93**, 665. Einfluß auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 105.

Chemisches Verhalten.

Beim Einleiten von Chlor in eine siedende Suspension von Theobromin in Chloroform entsteht ω-Methyl-ω-[1-methyl-2.4.5.5-tetrachlor-Δ^2-imidazolinyl-(4)]-allophansäure-chlorid (Bd. XXIV, S. 18; XXV, S. 622) (E. FISCHER, FRANK, *B.* **30**, 2606; BILTZ, *B.* **67** [1934], 1860). Bei der Einw. von Kaliumchlorat und verd. Salzsäure bei ca. 50° erhält man Methylalloxan (Bd. XXIV, S. 510), Methylharnstoff (FI., *B.* **15**, 32, 455; *A.* **215**, 304; MALY, ANDREASCH, *M.* **3**, 108) und 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol (S. 554) (CLEMM, *B.* **31**, 1450; BI., TOPP, *B.* **44** [1911], 1524). Liefert bei wiederholtem Eindampfen mit konz. Salpetersäure Methylparabansäure, Methylamin und Kohlendioxyd (SCHMIDT, PRESSLER, *A.* **217**, 303). Bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure entstehen Methylparabansäure, Methylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak (MALY, HINTEREGGER, *M.* **2**, 95, 138). Theobromin gibt bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure bei 20° Desoxytheobromin (S. 412) (TAFEL, *B.* **32**, 3195; TA., FRANKLAND, *B.* **42**, 3140 Anm.; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 108577; *C.* **1900** I, 1175; *Frdl.* **5**, 862). Geht beim Erhitzen mit Chlorjod auf dem Wasserbad in 8-Chlor-theobromin über (FI., ACH, *B.* **31**, 1986). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° 7-Methyl-2.6-dichlor-purin (S. 355) (FI., *B.* **30**, 2402; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96925; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 844). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—155° erhält man 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (FI., *B.* **28**, 2489). Beim Eintragen von Theobromin in Brom und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 150° bildet sich 8-Brom-theobromin (FI., *A.* **215**, 305). Zerfällt beim

Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 240—250° in Sarkosin, Methylamin, Kohlendioxyd, Ameisensäure und Ammoniak (SCHM., PRESS.). Ist beständig gegen Natronlauge in der Kälte oder beim Eindampfen (MALY, AN., *M.* **4**, 378). Bei 15-stündigem Erhitzen mit 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° wird Theobromin zu 40% (FI., *B.* **31**, 3269), bei 15-stündigem Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 100° zu 75% (TAFEL, MAYER, *B.* **41**, 2555) unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten. Bei langem Kochen mit überschüssigem Barytwasser entstehen dieselben Produkte wie bei der Einw. von konz. Salzsäure (SCHM., PRESS.). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (SCHM., PRESS.) oder in wäßr. 1n-Kalilauge (FI., *B.* **30**, 1845) im Rohr auf 100° Kaffein. Dieses entsteht auch beim Erhitzen von getrocknetem Theobrominsilber mit 1 Mol Methyljodid im Rohr auf 100° (STRECKER, *A.* **118**, 170; SCHM., *A.* **217**, 282). Das Kalium- und Silbersalz liefern beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° 1-Äthyl-theobromin (VAN DER SLOOTEN, *C.* **1897** I, 284; *Ar.* **235**, 470; SCHM., *Ar.* **245**, 393; vgl. PHILIPS, *B.* **9**, 1309; BILTZ, MAX, *A.* **423** [1921], 318). Reagiert analog mit weiteren Alkyljodiden (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 486; vgl. BRUNNER, LEINS, *B.* **30**, 2584; BI., MAX, *A.* **423** [1921], 318).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Theobromin wird im Organismus des Menschen, Hundes oder Kaninchens nach ovaler Verabreichung zu 3-Methyl-xanthin und 7-Methyl-xanthin abgebaut (BONDZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1114; KRÜGER, SCHMIDT, *B.* **32**, 2678; K., SCHMID, *Ar. Pth.* **45**, 259). — Theobromin wirkt diuretisch (ACH, *Ar. Pth.* **44**, 341) und findet daher als Diureticum Verwendung in Form von Diuretin (Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumsalicylat) (v. SCHROEDER, GRAM, *P. C. H.* **30**, 736; VULPIUS, *P. C. H.* **31**, 311; v. SZTANKAY, *C.* **1898** I, 1281), Theolactin (Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumlactat) (Chininfabr. ZIMMER & Co., *C.* **1908** I, 1736) und Thephorin (Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumformiat) (ZERNIK, *C.* **1907** I, 1066; HOFFMANN-LA ROCHE, D.R.P. 172932; *C.* **1906** II, 835; *Frdl.* **8**, 1133). Theobromin steigert die Erregbarkeit des zentralen Nervensystems und bewirkt Kontraktion der quergestreiften Muskeln (SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2550); es ruft daher im künstlich durchbluteten Warmblüterherzen eine Verstärkung der Herzkontraktion hervor (LOEB, *Ar. Pth.* **51**, 73). Zur pharmakologischen Wirkung vgl. auch die Angaben bei BOCK in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 517 ff.; H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933].

Analytisches.

Theobromin gibt die Murexidreaktion (SCHAER, *Ar.* **248** [1910], 461; vgl. ROCHLEDER, *A.* **71**, 3, 9). Beim Kochen mit verd. Salzsäure und Brom bis zur Entfernung des überschüssigen Broms und nachfolgenden Versetzen mit Ferrosulfat-Lösung und Ammoniak entsteht eine indigoblaue Färbung (Kaffein gibt dieselbe Reaktion) (FRANÇOIS, *C.* **1898** II, 66). Nachweis auf Grund des Brechungsvermögens der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 378; *Fr.* **43**, 166. Zur Identifizierung dient auch das Silbersalz $AgC_7H_7O_2N_4 + 1^1/_2H_2O$, das man beim Kochen von Theobromin mit Silbernitrat in Ammoniak erhält (STRECKER, *A.* **118**, 170; SCHMIDT, *A.* **217**, 281). Zur quantitativen Bestimmung im Kakao vgl. DEKKER, *C.* **1903** I, 62; WELMANS, *C.* **1902** II, 1395; KUNZE, *Fr.* **33**, 22; EMINGER, *C.* **1896** II, 808; PROCHNOW, *Ar.* **247**, 698. Bestimmung im Harn: KRÜGER, *B.* **32**, 2821; vgl. NEUBERG, Der Harn [Berlin 1911], S. 713. Weitere Angaben über Nachweis und Bestimmung von Theobromin s. bei WINTERSTEIN, SOMLÓ in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 367.

Salze und additionelle Verbindungen des Theobromins.

$C_7H_8O_2N_4 + HCl + H_2O$. Nadeln (SCHMIDT, PRESSLER, *A.* **217**, 290; vgl. GLASSON, *A.* **61**, 338). Gibt bei 100° das Krystallwasser und den Chlorwasserstoff ab (SCHM., PR.). — $C_7H_8O_2N_4 + HBr + H_2O$. Krystalle (SCHM., PR.). Verliert bei 100° das Krystallwasser und einen großen Teil des Bromwasserstoffs (SCHM., PR.; SCHWABE, *Ar.* **245**, 403). — $2C_7H_8O_2N_4 + 2HI + 3I$. Grüne Nadeln (SHAW, *Soc.* **69**, 104). — $C_7H_8O_2N_4 + HI + 2I + H_2O$. Krystalle (SHAW). — $C_7H_8O_2N_4 + HI + 3I$. Schwarzbraune Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 332; *B.* **2**, 463). Grünlichschwarze Nadeln (SHAW). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Äther (SHAW; JÖR.). — $2C_7H_8O_2N_4 + HCl + HI + 2I$. Fast schwarze Prismen (SHAW). — $3C_7H_8O_2N_4 + 2HCl + HI + 3I$. Tafeln (SHAW). Ist im reflektierten Licht fast schwarz, im durchfallenden Licht hellbraun. — $C_7H_8O_2N_4 + HNO_3$. Säulen (GLASSON). Verliert bei 100° den größten Teil der Salpetersäure (SCHM., PR.). — Lithiumsalz, Theobromose (vgl. *C.* **1906** I, 1842) $LiC_7H_7O_2N_4$. Nadeln (DUMESNIL, *C.* **1906** I, 1411). Löslich in etwa dem halben Gewicht Wasser. Die wäßr. Lösung trübt sich an der Luft unter Bildung von Lithiumcarbonat und Abscheidung von Theobromin. — Natriumsalz. Krusten (MALY, ANDREASCH, *M.* **4**, 379). Sehr leicht löslich in Wasser unter Zersetzung (MA., AN.; v. SZTANKAY,

C. **1898** I, 1282). Wird durch Kohlendioxyd zerlegt (MA., AN.). — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumchlorid. Pulver (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 208188; *C.* **1909** I, 1282; *Frdl.* **9**, 1015). Leicht löslich in Wasser. — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumjodid, Eustenin $NaC_7H_7O_2N_4 + NaI$ (*C.* **1908** I, 2054). Pulver (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 208188; *C.* **1909** I, 1282; *Frdl.* **9**, 1015). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_7O_2N_4 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Theobromin mit Silbernitrat in Ammoniak (STRECKER, *A.* **118**, 170; SCHMIDT, *A.* **217**, 281). Krystalle. Gibt das Krystallwasser rasch bei 120—130° ab. — $C_7H_8O_2N_4 + AgNO_3$. Nadeln (GLASSON). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_7H_8O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (SCHM., PR.). — $Ba(C_7H_7O_2N_4)_2$. Nadeln (aus Wasser) (MA., AN.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kohlendioxyd zerlegt. — $2C_7H_8O_2N_4 + 2HCl + TeCl_4$. Hellgelbe Krystalle (LENHER, TITUS, *Am. Soc.* **25**, 732). — $2C_7H_8O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe Prismen (GLASSON; KELLER, *A.* **92**, 72). Krystallisiert auch mit $5H_2O$ (SCHM., PR.). — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumformiat, Thephorin (ZERNIK, *C.* **1907** I, 1066). *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Theobrominnatrium und Natriumformiat (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 172932; *C.* **1906** II, 835; *Frdl.* **8**, 1133). Bitter schmeckendes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. Durch Essigsäure wird Theobromin gefällt. — Acetat $C_7H_8O_2N_4 + C_2H_4O_2$. Niederschlag (SCHM., PR.). Gibt beim Aufbewahren an der Luft die Essigsäure vollständig ab. — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumcitrat, Urocitral. Schmeckt angenehm bitter. Leicht löslich in warmem Wasser (*C.* **1905** I, 283; II, 1816). — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumlactat, Theolactin $NaC_7H_7O_2N_4 + NaC_3H_5O_3$. *B.* Durch Einw. von Theobrominnatrium auf die äquimolekulare Menge Natriumlactat (Chininfabr. Z. & Co., *C.* **1908** I, 1736). Bitter und etwas laugenhaft schmeckendes, hygroskopisches Pulver. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und trübt sich durch Kohlendioxyd-Aufnahme an der Luft. — — Verbindung von Theobromin mit Salicylsäure $C_7H_8O_2N_4 + C_7H_6O_3$. *B.* Aus Theobromin und Salicylsäure in siedendem Wasser (MERCK, D. R. P. 84987; *Frdl.* **4**, 1260; BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 318). Angenehm bitter schmeckende Krystalle (aus Wasser) (M.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (BR.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer (BR.). Beim Neutralisieren der wäßr. Lösung durch Natriumdicarbonat-Lösung bei 80° tritt Zersetzung in die Komponenten ein. — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumsalicylat, Diuretin. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Theobromin, Natriumhydroxyd und Natriumsalicylat in Wasser (v. SCHROEDER, GRAM, *P. C. H.* **30**, 736; VULPIUS, *P. C. H.* **31**, 311; v. SZTANKAY, *C.* **1898** I, 1281). Pulver. Löslich in Wasser (v. SCHR., G.). Wird beim Neutralisieren mit verd. Salzsäure in Theobromin und Salicylsäure gespalten (V.). — Verbindung von Theobrominbarium mit Natriumsalicylat, Barutin $Ba(C_7H_7O_2N_4)_2 + 4NaC_7H_5O_3$. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Theobrominbarium und Natriumsalicylat (AGFA, D. R. P. 164424; *C.* **1905** II, 1774; *Frdl.* **8**, 1129). Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Theobrominnatrium, Natriumsalicylat und Bariumsalicylat (AGFA, D. R. P. 167140; *C.* **1906** I, 798; *Frdl.* **8**, 1130). Pulver. Leicht löslich in Wasser (AGFA). Wird durch Kohlendioxyd zersetzt (BRAT, *C.* **1905** II, 1189). Zur physiologischen Wirkung vgl. BRAT. — Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumanisoat, Anisotheobromin $NaC_7H_7O_2N_4 + NaC_8H_7O_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Theobromin in alkoholisch-wäßriger Natronlauge mit einer Lösung von Anissäure in Natriumdicarbonat-Lösung und dampft das Gemisch auf dem Wasserbad ein (v. SZTANKAY, *C.* **1907** II, 2071). Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser mit alkal. Reaktion und in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin (Sz., *C.* **1907** I, 1806). — Verbindung von Theobromin mit Gallussäure $C_7H_8O_2N_4 + C_7H_6O_5$. *B.* Aus Theobromin und Gallussäure in siedendem Wasser (BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 319). Graue, schwach hygroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung wird beim Neutralisieren durch Natriumdicarbonat zersetzt. — Verbindung von Theobromin mit Adenin $C_7H_8O_2N_4 + C_5H_5N_5$. *B.* Aus Theobromin und Adenin in heißem Wasser (KRÜGER, *H.* **21**, 279). Krystallwasserhaltige Nadeln. Spaltet beim Umkrystallisieren aus Wasser Theobromin ab.

Über eine aus Xanthinsilber und Methyljodid oder Dimethylsulfat entstehende Verbindung („Pseudotheobromin"), die angeblich mit Theobromin isomer ist, vgl. POMMEREHNE, *Ar.* **234**, 378; **236**, 110; SCHWABE, *Ar.* **245**, 400.

1.7-Dimethyl-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin, 1.7-Dimethyl-guanin $C_7H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1.7-Dimethyl-2-chlor-hypoxanthin (S. 426) mit $18^0/_0$igem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 130—135° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2413). Beim Erhitzen von 7-Methyl-2-chlor-6-methylamino-purin (S. 426) mit verd. Natronlauge (F., *B.* **31**, 544). — Krystallwasserhaltige Krystalle (aus Wasser). F: 343—345° (korr.) (F., *B.* **30**, 2414). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumchlorat und $20^0/_0$iger Salzsäure Methylguanidin (Bd. III, S. 68) (F., *B.* **30**, 2414; **31**, 545 Anm.).

```
CH3·N—CO
HN:C  C—N(CH3)
   |  ||      >CH
  HN—C———N
```

Zersetzt sich leicht beim Erhitzen mit 1n-Kalilauge auf 100° (F., *B.* **31**, 3270). — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (F., *B.* **30**, 2414).

3.7-Dimethyl-2-oxo-6-imino-tetrahydropurin $C_7H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3.7-Dimethyl-8-chlor-2-oxo-6-imino-tetrahydropurin (S. 473) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **30**, 1843; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 97577; *C.* **1898** II, 528; *Frdl.* **5**, 839). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 340° braun und schmilzt nicht bis 380°. Löslich in 2 Tln. siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in Chloroform. — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei 80° Theobromin.

```
      HN—C:NH
      OC  C—N(CH3)
                    >CH
CH3·N—C ———N
```

c) Trimethyl- und Tetramethyl-Derivate des Xanthins.

1.3.7-Trimethyl-xanthin, Kaffein (Coffein, Thein) $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel.

```
CH3·N¹———⁶CO
OC²      ⁵C—N(CH3)⁷
                    ⁸>CH
CH3·N³———⁴C———N⁹
```

Literatur.

FR. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl., Bd. III [Jena 1925], S. 193ff.; C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1929—1931]; J. KÖNIG-A. BÖMER, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, IV. Aufl., Bd. I [Berlin 1903]; E. WINTERSTEIN-G. TRIER, Die Alkaloide, 2. Aufl. [Berlin 1931], S. 215; A. WINTERSTEIN, F. SOMLÓ in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. 4 [Wien 1933], S. 364; J. SCHMIDT in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. **9** [Berlin 1920], S. 553. Ältere Literatur s. a. bei AUG. HUSEMANN-A. HILGER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II [Berlin 1884], S. 1369; L. GMELIN, Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 3 [Heidelberg 1859], S. 581.

Geschichtliches; Konstitution.

Kaffein wurde 1820 von F. RUNGE (Neueste phytochemische Entdeckungen, Bd. I [Berlin 1820], S. 144) und kurze Zeit darauf (1821) von ROBIQUET (Dictionnaire technologique ou Nouveau dictionnaire universel des arts et métiers, Bd. IV [Paris 1823], S. 54) sowie von PELLETIER, CAVENTOU (Dictionnaire de médecine, Bd. IV [Paris 1822], S. 35; vgl. DUMAS, PELLETIER, *A. ch.* [2] **24**, 183 Anm. 1; PELLETIER, *Journ. de Pharm.* **12** [1826], 229; *Berzelius' Jahresber.* **7**, 269) in den Kaffeebohnen aufgefunden; der Name Caféine stammt offenbar von PELLETIER[1]). Von OUDRY (*Magazin für Pharmazie* **19** [1827], 49) wurde es im Tee entdeckt und Thein genannt. Die Identität von Kaffein und Thein wurde von JOBST (*A.* **25**, 63) bewiesen. Die Zusammensetzung des Kaffeins wurde von PFAFF, KIEL und LIEBIG (*A. ch.* [2] **49**, 303) ermittelt. Die von MEDICUS (*A.* **175**, 250) aufgestellte Konstitutionsformel wurde von E. FISCHER (F., ACH, *B.* **28**, 3135; F., *B.* **30**, 549; **32**, 471) bewiesen. Zur Geschichte des Kaffeins vgl. a. F., *B.* **32**, 442.

Vorkommen.

Kaffein findet sich in den Pflanzen teils in freier, teils in gebundener Form. In den Blättern von Ilex cassine Walt. (VENABLE, *Am. Soc.* **7**, 100; *Chem. N.* **52**, 172; SMITH, *Neues Jahrb. f. Pharmacie* **37** [1872], 345). Im Mate, den Blättern von Ilex paraguariensis St. Hil. (STENHOUSE, *A.* **45**, 368; **46**, 228; **89**, 246); die getrockneten Blätter enthalten 0,44% bis 1,85%, im Mittel 0,89% Kaffein (KÖNIG-BÖMER, l. c., S. 1018; vgl. a. KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **231**, 616; SIEDLER, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **8**, 343; BEITTER, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **11**, 349). In den Samen von Paullinia sorbilis Mart. (= Cupana H. B. et K.) und der aus diesen gewonnenen Pasta Guarana (MARTIUS, *A.* **36**, 93; vgl. BERTHEMOT, DECHASTELUS, *A.* **36**, 90; *Journ.*

---

[1]) Der Verfasser des Artikels „Café" im Dictionnaire de médecine (Bd. IV, S. 33) schreibt Namen und Entdeckung des Kaffeins irrtümlich CHENEVIX („Note upon a peculiar Vegetable Principle in Coffee" in TILLOCH'S *Philosophical Magazine* **12** [1802], 350) zu. CHENEVIX' honigartiger, bitter schmeckender Extraktivstoff wurde von TH. THOMSON in seinem „System der Chemie" unter Bitterstoffen beschrieben. Daß die Substanz von CHENEVIX mit Kaffein nichts zu tun hat, ist bereits von PELLETIER im Artikel „Caféine" (Dict. de méd. Bd. IV, S. 36) deutlich ausgesprochen. PELLETIER bezeichnet diese Substanz recht ungenau als „la caféine de THOMSON, ou principe amer du café, selon cet auteur". Doch findet sich der Name Kaffein weder bei CHENEVIX noch bei THOMSON (vgl. TH. THOMSON, System der Chemie übersetzt von F. WOLFF, Bd. IV [Berlin 1806], S. 50; C. H. PFAFF, System der materia medica Bd. III [Leipzig 1814], S. 1; G. TH. FECHNER, Repertorium der organischen Chemie Bd. I Abt. 2 [Leipzig 1827], S. 659 u. 664 Textzeile 7 v. u.; FECHNER, Resultate der bis jetzt unternommenen Pflanzenanalysen [Leipzig 1829], S. 7).

de Pharm. **26**, 518; STENHOUSE, *A.* **102**, 124; KIRMSSE, *Ar.* **236**, 140; BEITTER). In den Samen von Sterculia platanifolia L. fil. (SHIMOYAMA, zit. bei FR. CZAPEK, l. c. S. 194). In den Cola-Nüssen und anderen Teilen von Cola acuminata Sch. et End. (ATTFIELD, *Pharm. J.* [2] **6**, 457; HECKEL, *C. r.* **110**, 88; H., SCHLAGDENHAUFFEN, *Bl.* [2] **38**, 250; DEKKER, *R.* **22**, 151); getrocknete Cola-Nüsse enthalten 1,71% bis 2,77%, im Mittel 2,08% Kaffein (UFFELMANN, BÖMER, *Z. ang. Ch.* **7**, 712; vgl. a. KNOX, PRESCOTT, *Am. Soc.* **19**, 63); Zusammenstellung der Literatur über Colanuß-Analysen: KÖNIG-BÖMER, l. c., S. 1041; PERROT, GORIS, *Bl. Sciences Pharmacol.* **14**, 576—593; nach KN., PR. ist das Kaffein in den Cola-Nüssen teilweise an Gerbstoff gebunden. In geringer Menge in den Kakaobohnen (E. SCHMIDT, *A.* **217**, 306; *Ar.* **221**, 675; EMINGER, *C.* **1896** II, 808) und jungen Blättern von Theobroma Cacao L. (DEKKER). In den Teeblättern und anderen Teilen von Thea sinensis L. und Thea assamica (OUDRY, *Magazin für Pharmazie* **19** [1827], 49; GÜNTHER, *J. pr.* [1] **10**, 273; JOBST, *A.* **25**, 63; MULDER, *A.* **28**, 314; BOORSMA, *C.* **1891** II, 489; SUZUKI, *C.* **1901** II, 892); Tee enthält je nach Herkunft und Rasse 1,09% bis 4,67%, im Durchschnitt 2,79% Kaffein (KÖNIG-BÖMER, l. c., S. 1011; vgl. a. dort die Zusammenstellung der Literatur über Tee-Analysen auf S. 1005—1010); junge Teeblätter enthalten mehr Kaffein als alte Teeblätter (GRAF, *C.* **1897** I, 1248; BEITTER). In den Kaffeebohnen (F. RUNGE; ROBIQUET und PELLETIER, CAVENTOU, vgl. o. unter Geschichtliches; PFAFF, *Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys.* **61**, 489) und anderen Teilen des Kaffeestrauchs, Coffea arabica L. (ST., *A.* **89**, 244; VAN DEN CORPUT, *A.* **93**, 127; GRAF, *C.* **1902** I, 1414); rohe Kaffeebohnen enthalten je nach Herkunft und Rasse 1,05% bis 2,83%, geröstete Bohnen 1,09% bis 2,95% Kaffein; selten liegt der Kaffein-Gehalt unterhalb 1% (LENDRICH, NOTTBOHM, *Z. Nahr.-Genußm.* **18**, 303); Zusammenstellung der Literatur über Kaffee-Analysen: KÖNIG-BÖMER, l. c., S. 985—992; Nachtrag zu Bd. I (bearbeitet von GROSSFELD, SPLITTGERBER) [Berlin 1923], S. 671; vgl. a. WEHMER, l. c., S. 1172 Anm. 34). Kaffein findet sich in den Kaffeebohnen als Kaffeinsalz des chlorogensauren Kaliums (S. 467) (PAYEN, *A.* **60**, 286; *A. ch.* [3] **26**, 108; C. GRIEBEL, Über den Kaffeegerbstoff, Dissert. [München 1903], S. 18). Kaffein findet sich ferner in den Samen von Coffea liberica Bull. (Liberia-Kaffee) (WARNIER, *Z. Nahr.-Genußm.* **3**, 255), Coffea excelsa Chev. (CHEVALIER, *C. r.* **140**, 519) und Coffea camphora Pierre (L., N., *Z. Nahr.-Genußm.* **18**, 303).

Bildung und Darstellung.

Bildung. Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 483) mit äquimolekularen Mengen Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (TRAUBE, *B.* **33**, 3054). Beim Erhitzen von Kaffeidin-carbonsäure-(8) (Bd. XXV, S. 512) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 115° (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* **30**, 220). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydropurin-hydroxymethylat-(1) (S. 416) im Wasserstoffstrom auf 180° (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 3219). In geringer Menge beim Erwärmen von Xanthin (S. 447) mit 3 Mol Methyljodid und 3 Mol wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (F., *B.* **32**, 454). Aus 1-Methyl-xanthin beim Erwärmen mit Methyljodid und Kalilauge im Rohr auf 60° (KRÜGER, SALOMON, *H.* **26**, 369) oder, neben Theophyllin, beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (ENGELMANN, *B.* **42**, 182). Beim Schütteln von 3-Methyl-xanthin mit $2^1/_4$ Mol Methyljodid und Kalilauge bei 80° (F., ACH, *B.* **31**, 1987; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1191; *Frdl.* **5**, 859). Beim Kochen von 7-Methyl-xanthin mit 2 Mol Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (KRÜGER, SALOMON, *H.* **21**, 178). Beim Erwärmen von Theophyllin-silber mit 1 Mol Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (KOSSEL, *H.* **13**, 305). Aus 1.7-Dimethylxanthin beim Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid und Kalilauge unter Schütteln auf dem Wasserbad (F., *B.* **30**, 2409). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Theobromin, Methyljodid und wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* **217**, 295; SCH., *Ar.* **221**, 674; F., *B.* **30**, 1845). Beim Erwärmen von Theobromin-silber mit 1 Mol Methyljodid im Rohr auf 100° (STRECKER, *A.* **118**, 170; F., *B.* **15**, 454; SCH., *A.* **217**, 282; *Ar.* **221**, 663). Aus 8-Trichlormethyl-kaffein durch Kochen mit Wasser oder Eisessig oder durch Schmelzen mit Oxalsäure bei 150—180° (BOE. & S., D. R. P. 151133; *C.* **1904** I, 1430; *Frdl.* **7**, 672). Beim Schütteln von 8-Mercapto-kaffein (S. 536) mit Natriumnitrit und 20%iger Salzsäure (F., *B.* **32**, 486 Anm.).

Darstellung von Kaffein. Man versetzt 1 Tl. Tee mit 4 Tln. siedendem Wasser, fügt 1 Tl. gelöschten Kalk hinzu, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne und extrahiert mit Chloroform; man dampft den Chloroform-Auszug ein, kocht den Rückstand mit Wasser auf, filtriert und dampft ein (CAZENEUVE, CAILLOL, *Bl.* [2] **27**, 199). Man kocht 100 Tle. Tee mit Wasser aus, dampft das Filtrat auf 70 Tle. ein, versetzt mit 5 Tln. Bleioxyd und filtriert nach 24 Stunden; man dampft das Filtrat ein, versetzt den Rückstand mit 8 Tln. Kaliumcarbonat und 80 Tln. Alkohol, filtriert und extrahiert den Rückstand nochmals mit 40 Tln. Alkohol; man dampft die vereinigten alkoholischen Filtrate ein und krystallisiert aus Wasser um; Ausbeute 0,5—2% (GROSSCHOPFF, *J.* **1866**, 470; vgl. a. JOBST, *A.* **25**, 64; PÉLIGOT, *A. ch.*

[3] **11**, 139). Über die Darstellung von Kaffein aus Tee durch direkte Sublimation vgl. HEIJNSIUS, *J. pr.* [1] **49**, 317. — Zur technischen Darstellung von Kaffein durch Extraktion von Teeabfällen mit Wasser, durch Methylieren von Theobromin und über die Gewinnung von Kaffein als Nebenprodukt bei der Fabrikation von kaffeinfreiem Kaffee vgl. H. EMDE in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. **8** [Berlin-Wien 1931], S. 569.

Physikalische Eigenschaften.

Schmeckt bitter (ROBIQUET, l. c.). Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (STRECKER, *A.* **118**, 171). Rhombisch (KLEY, *R.* **20**, 349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 592). Das Krystallwasser beginnt bei 50—55° zu entweichen; bei 150°, wo bereits Kaffein sich zu verflüchtigen beginnt, ist noch nicht alles Krystallwasser entwichen (TASSILLY, *Bl.* [3] **17**, 596). Wird beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure wasserfrei (KL., *R.* **20**, 350). Die wasserfreien Krystalle nehmen aus der Luft wieder 1 H_2O auf (T.). F: 234—235° (korr.) (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* **30**, 221), 234,5° (korr.) (DUNSTAN, SHEPHEARD, *Soc.* **63**, 197), 236,5° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 258). Sublimiert bei gewöhnlichem Druck langsam oberhalb 120° (KL., *R.* **20**, 350; vgl. a. STR.), schnell unter 1 mm Druck bei 160—165° (KE.; vgl. a. KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2241). Die wasserfreien Krystalle geben beim Sublimieren in Anwesenheit von Wasser ausschließlich ein krystallwasserfreies Sublimat, in Gegenwart von Spuren der wasserhaltigen Krystalle jedoch ausschließlich wasserhaltige Krystalle (KL., *R.* **20**, 349). $D^{18,7}$: 1,23 (PFAFF, *Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys.* **61**, 492; *Berzelius' Jahresber.* **12**, 261). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1014,9 kcal/Mol (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 391), 1016,5 kcal/Mol (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 380). Brechungsindices der wasserhaltigen Krystalle: KL., *R.* **22**, 378; *Fr.* **43**, 166.

Lösungsmittel	Löslichkeit von Kaffein in Gramm pro 100 g Lösungsmittel bei								
	15—17°	18°	21°	21,5°	25°	30—31°	32,5°	65°	Siedetemp.
Wasser	1,4[1])	—	—	—	2,2[4])	—	—	45,6[1])	—
Chloroform	13[1])	11,8[2])	—	—	12,4[4])	—	—	—	15,6[2])
„	—	—	—	—	—	—	—	—	19[1])
Tetrachlorkohlenstoff	—	0,09[2])	—	—	—	—	—	—	0,7[2])
Petroläther	0,03[1])	—	—	—	—	—	—	—	—
Alkohol absol.	0,6[1])	—	—	—	—	—	—	—	3,1[1])
Alkohol 95%ig	—	—	1,14[3])	—	—	—	—	—	—
Alkohol 85%ig	2,3[1])	—	—	—	—	—	—	—	—
Äther absol.	0,04[1])	0,12[2])	—	—	—	—	—	—	0,4[1])
„ „	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3[2])
Äther	—	—	—	—	0,27[4])	—	—	—	—
Amylalkohol	—	—	—	—	0,49[4])	—	—	—	—
Aceton	—	—	—	—	—	2,2[4])	—	—	—
Eisessig	—	—	—	2,5[4])	—	—	—	—	—
Äthylacetat	—	0,73[2])	—	—	—	—	—	—	4,2[2])
Amylacetat	—	—	—	—	—	0,73[4])	—	—	—
Schwefelkohlenstoff	0,06[1])	—	—	—	—	—	—	—	0,5[1])
Benzol	—	0,91[2])	—	—	—	1,2[4])	—	—	5,3[2])
Toluol	—	—	—	—	0,57[4])	—	—	—	—
Xylol	—	—	—	—	—	—	1,1[4])	—	—
Benzaldehyd	—	—	—	—	—	13,2[4])	—	—	—
Anilin	—	—	—	—	—	29,7[4])	—	—	—

[1]) COMMAILLE, *C. r.* **81**, 819 (alle Werte bezogen auf krystallwasserfreies Kaffein). [2]) GÖCKEL, *C.* **1897** II, 401. [3]) FRANÇOIS, *C.* **1898** II, 66. [4]) SEIDELL, *Am. Soc.* **29**, 1091.

Kaffein löst sich in Salpetersäure, Ammoniak und Kalilauge (PFAFF, *Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys.* **61**, 493; *Berzelius' Jahresber.* **12**, 261). Verteilung von Kaffein zwischen Chloroform und wäßr. Natriumsalicylat-Lösung: TASSILLY, *Bl.* [3] **17**, 599; zwischen Chloroform und Schwefelsäure verschiedener Konzentration: PUCKNER, *Am. Soc.* **18**, 978. Kaffein ist nicht mit Wasserdampf flüchtig (T., *Bl.* [3] **17**, 597). Dichte einiger Lösungen von Kaffein in organischen Lösungsmitteln: SEIDELL, *Am. Soc.* **29**, 1091. Wärmetönung beim Lösen von krystallwasserfreiem und krystallwasserhaltigem Kaffein in Wasser bei 12°: MATIGNON,

A. ch. [6] **28**, 381. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: HARTLEY, *Soc.* **87**, 1802. Elektrische Leitfähigkeit von krystallwasserhaltigem und krystallwasserfreiem Kaffein in Schwefeldioxyd-Lösung bei 0°: WALDEN, *Ph. Ch.* **43**, 441. Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 40,2°: $4,0\times10^{-14}$ (bestimmt durch Hydrolyse des Hydrochlorids) (WOOD, *Soc.* **83**, 576); Konstante der sauren Dissoziation k_a bei 25,0°: $< 1,0\times10^{-14}$ (bestimmt durch Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat) (WOOD, *Soc.* **89**, 1844). Einfluß von Kaffein auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *C. r.* **132**, 822; *A. ch.* [8] **9**, 103, 137.

Chemisches Verhalten.

Beim Einleiten von Ozon in eine Suspension von Kaffein in Wasser entstehen Dimethylparabansäure, Methylamin, Kohlendioxyd und wenig Ammoniak (LEIPEN, *M.* **10**, 184). Kaffein liefert beim Elektrolysieren in schwefelsaurer Lösung (die Reaktionsprodukte von Kathode und Anode wurden nicht getrennt untersucht) Tetramethylalloxantin, Ameisensäure, Methylamin und Ammoniak (POMMEREHNE, *Ar.* **235**, 365). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in schwefelsaurer Lösung Desoxykaffein (S. 413) (BAILLIE, TAFEL, *B.* **32**, 75, 3209; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108577; *C.* **1900** I, 1175; *Frdl.* **5**, 862; vgl. a. TA., SCHMITZ, *Z. El. Ch.* **8**, 283; TA., NAUMANN, *Ph. Ch.* **50**, 727; TA., EMMERT, *Ph. Ch.* **54**, 448). Kaffein liefert beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei höchstens 50° 8-Chlor-kaffein, Dimethylalloxan, Methylharnstoff, Chlorcyan(?), geringe Mengen Tetramethylalloxantin (ROCHLEDER, *A.* **63**, 201; E. FISCHER, *B.* **14**, 1912; *A.* **215**, 258, 260, 262) und Apokaffein (Syst. No. 4673) (MALY, ANDREASCH, *M.* **3**, 93, 100). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Kaffein in wenig Wasser erhält man je nach der Dauer des Einleitens 8-Chlor-kaffein, Tetramethylalloxantin, Dimethylparabansäure, Chlorcyan(?) und Methylamin (Ro., *A.* **69**, 121; **71**, 1; **73**, 57; *J. pr.* [1] **51**, 402; *J.* **1850**, 435; STRECKER, *A.* **118**, 176; vgl. a. F., *A.* **215**, 257). Kaffein geht in 8-Chlor-kaffein über beim Überleiten von Chlor über Kaffein, zuletzt bei 75—80° (F., *A.* **215**, 262), beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaffein in siedendem Chloroform unter Ausschluß von Wasser (F., *A.* **215**, 262 Anm.; F., REESE, *A.* **221**, 336) und beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° (F., *A.* **215**, 264). Beim Erhitzen von Kaffein mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid auf 175—180° entsteht 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (S. 356) (F., *B.* **28**, 2489; vgl. a. F., ACH, *B.* **39**, 424 und den Artikel 8-Chlor-kaffein, S. 473). Beim Behandeln von Kaffein mit trocknem Brom oder mit Brom in Chloroform entsteht das Tetrabromid des Kaffein-hydrobromids (S. 466), das beim Erhitzen in 8-Brom-kaffein übergeht (GOMBERG, *Am. Soc.* **18**, 357, 360, 362; vgl. SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 616; F., *B.* **14**, 639; *A.* **215**, 264; MALY, HINTEREGGER, *M.* **3**, 85). Beim Erwärmen von Kaffein mit Brom und Wasser im Rohr auf dem Wasserbad erhält man je nach den Mengenverhältnissen 8-Brom-kaffein, Tetramethylalloxantin, Dimethylparabansäure und Methylamin (MA., HI., *M.* **3**, 86). Kaffein liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 240—250° Kohlendioxyd, Kohlenoxyd(?), Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Spuren von Ameisensäure (E. SCHMIDT, *A.* **217**, 270; *Ar.* **221**, 657; *B.* **14**, 814). Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 175° bei Gegenwart von rotem Phosphor Glykokoll, Methylamin, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlendioxyd, bei Abwesenheit von rotem Phosphor Sarkosin, Methylamin, Ameisensäure, Ammoniak, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd (WERNECKE, *Ar.* **226**, 235). Beim Kochen mit Chromsäure-Lösung entsteht Dimethylparabansäure (MA., HI., *M.* **2**, 88; *B.* **14**, 723). Kaffein liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 3 Mol Methylamin und 0,5 Mol Harnstoff (JOLLES, *B.* **33**, 2120; vgl. a. JO., *B.* **33**, 1246). Bei kurzem Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht Dimethylparabansäure (STENHOUSE, *A.* **45**, 369; **46**, 229; vgl. RO., *A.* **73**, 57; STR., *A.* **118**, 173). Beim Eindampfen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen des Rückstandes auf dem Sandbad entsteht 8-Nitro-kaffein (SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 616). Kaffein gibt beim Kochen mit Kalilauge Methylamin (WURTZ, *C. r.* **30**, 9; vgl. a. F., *B.* **31**, 3269). Bei mehrtägiger Einw. von verd. Natronlauge oder Kalilauge im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur, rascher bei 30° (MA., ANDR., *M.* **4**, 371) oder beim Schütteln (F., BROMBERG, *B.* **30**, 220) erhält man Kaffeidin-carbonsäure-(8) (Bd. XXV, S. 512). Kaffein geht beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge quantitativ in Kaffeidin

$$\begin{matrix} CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C\cdot N(CH_3) \\ \| \\ CH_3\cdot NH\cdot C\text{———}N \end{matrix}\!\!>\!CH$$

über (SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 616). Kaffein wird beim Kochen mit gelöschtem Kalk und Wasser sehr langsam unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt; spurenweise tritt Zersetzung auch beim Kochen mit Magnesiumoxyd und Wasser ein (TASSILLY, *Bl.* [3] **17**, 597). Bei kürzerem Kochen mit Barytwasser erhält man Kaffeidin, Methylamin, Ammoniak und Kohlendioxyd (STR., *A.* **123**, 361; SCHM., *B.* **14**, 816; SCHM., WERNECKE, *Ar.* **226**, 519; vgl. a. TAFEL, R. MAYER, *B.* **41**, 2555). Bei 60-stdg. Kochen mit Barytwasser entstehen Sarkosin, Ameisensäure, Methylamin, Ammoniak und Kohlendioxyd (SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 615; ROSENGARTEN, STR., *A.* **157**, 1; SCHM., *A.* **217**, 275). — Kaffein liefert beim

Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 130° Kaffein-jodmethylat (S. 468) (SCHM., *A.* **217**, 286; *Ar.* **221**, 664). Gibt beim Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol die Verbindung $C_{20}H_{20}ON_4$ (S. 468) (SCHULZE, *B.* **40**, 1746).

Biochemisches Verhalten.

Kaffein wird durch Fäulnisbakterien nicht angegriffen (MALY, ANDREASCH, *M.* **4**, 383). Nach Verfüttern von Kaffein an Hunde finden sich im Harn 3-Methyl-xanthin, 1.3-Dimethyl-xanthin und Spuren unverändertes Kaffein (ALBANESE, *Ar. Pth.* **35**, 456; *B.* **32**, 2280; BONDCZYŃSKI, GOTTLIEB, *B.* **28**, 1117; KRÜGER, SCHMIDT, *B.* **32**, 2679; KR., *B.* **32**, 3336). Im Harn von Kaninchen wurden nach Verfüttern von Kaffein 1-Methyl-xanthin, 7-Methyl-xanthin und 1.7-Dimethyl-xanthin gefunden (B., G.; KR., SCH.; KR.); über das Verhalten von Kaffein im menschlichen Organismus vgl. A., *Ar. Pth.* **35**, 460; *B.* **32**, 2280, 2282; KR., SCH.; KR., SALOMON, *H.* **24**, 364; **26**, 350; KR., *Bio. Z.* **15**, 362. — Kaffein wird beim Behandeln mit Rinderleber-Extrakt angeblich in Hypoxanthin, Xanthin, 1-Methyl-xanthin und Paraxanthin übergeführt (KOTAKE, *H.* **57**, 378).

Physiologische Wirkung.

Kaffein übt in kleinen Dosen auf das Zentralnervensystem eine Reizwirkung aus, so daß die Leistungsfähigkeit des Gehirns und Rückenmarks zunimmt und die Herztätigkeit beschleunigt wird; hierauf beruht die anregende Wirkung von Kaffee, Tee, Mate und anderen kaffeinhaltigen Genußmitteln; außerdem hat Kaffein eine stark diuretische Wirkung. Bei Verabreichung größerer Dosen von Kaffein wird bei Kalt- und Warmblütern Starrkrampf erzeugt, der durch künstliche Atmung aufgehoben werden kann. Über die physiologische Wirkung des Kaffeins vgl. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin 1933]; R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. **2** [Stuttgart 1906], S. 1030; J. BOCK in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 511; L. PINCUSSEN in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Bd. **5** [Jena 1925], S. 542; FR. N. SCHULZ in C. OPPENHEIMER, l. c., S. 673).

Analytisches.

Kaffein gibt beim Eindampfen mit Chlorwasser einen purpurroten Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb wird und sich beim Versetzen mit Ammoniak wieder rot färbt (SCHWARZENBACH, *C.* **1861**, 989; vgl. a. ROCHLEDER, *A.* **63**, 201; REICHARD, *P. C. H.* **46**, 848). Kocht man Kaffein mit Salzsäure und Bromwasser solange, bis alles überschüssige Brom entwichen ist, so entsteht beim Versetzen mit Ferrosulfat und Ammoniak eine indigoblaue Färbung (die gleiche Farbreaktion liefert auch Theobromin) (FRANÇOIS, *C.* **1898** II, 66). Kaffein gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (WAGNERS Reagens) einen violetten Niederschlag (vgl. S. 466); Empfindlichkeitsgrenze in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung 1:10000 (GOMBERG, *Am. Soc.* **18**, 338). Kaffein gibt beim Kochen mit Salpetersäure und Kaliumferrocyanid eine blaue Färbung (ARCHETTI, *C.* **1899** II, 453; vgl. REI., *P. C. H.* **46**, 850). Weitere Farbreaktionen des Kaffeins: REI., *P. C. H.* **46**, 846. Nachweis mit Hilfe von Silicowolframsäure (Empfindlichkeitsgrenze 1:50000): BERTRAND, *Bl.* [3] **21**, 437. Mikrochemischer Kaffein-Nachweis in Teeblättern mit Hilfe von Goldchlorwasserstoffsäure: HARTWICH, DU PASQUIER, *C.* **1909** I, 1182. Nachweis in Teeblättern durch Sublimation: KLEY, *R.* **20**, 344. Unterscheidung von Kaffein und Theobromin mit Hilfe von Mercurichlorid und Mercuronitrat: REI., *P. C. H.* **46**, 849.

Prüfung von Kaffein auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 163.

Über die quantitative Extraktion von Kaffein aus Lösungen mit Hilfe von Chloroform vgl. PUCKNER, *Am. Soc.* **18**, 978. Bestimmung des Kaffein-Stickstoffs nach einem modifizierten KJELDAHLschen Verfahren: JUCKENACK, HILGER, *Forschungsber. über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene* **4**, 145. Bestimmung von Kaffein in wäßr. Lösung durch Versetzen mit überschüssiger Jod-Kaliumjodid-Lösung und Titrieren des überschüssigen Jods: GOMBERG, *Am. Soc.* **18**, 338; KNOX, PRESCOTT, *Am. Soc.* **19**, 70. Über die Fällbarkeit von Kaffein mit Kaliumwismutjodid-Lösung vgl. JONESCU, *C.* **1906** I, 1803. Bestimmung von Kaffein neben Acetanilid: PUCKNER, *C.* **1906** I, 162. Kaffein läßt sich quantitativ von Theobromin trennen durch Behandeln mit Tetrachlorkohlenstoff oder wasserfreiem Äther bei 18°, da Theobromin hierin bei dieser Temperatur völlig unlöslich ist (GÖCKEL, *C.* **1897** II, 402).

Bestimmung von Kaffein in Kaffeebohnen: Man weicht 20 g gemahlenen Kaffee mit 10 cm³ Wasser ein (bei Rohkaffee 2 Stunden, bei gebranntem Kaffee 1 Stunde) und extrahiert 3 Stunden mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff; man versetzt den Auszug mit 1 g festem Paraffin, dampft ein, trocknet den Rückstand 1 Stunde bei 100° und extrahiert ihn 1mal mit 50 cm³ und 3mal mit je 25 cm³ siedendem Wasser; dann versetzt man den wäßr. Auszug

bei Rohkaffee mit 10 cm³, bei geröstetem Kaffee mit 30 cm³ einer 1%igen Kaliumpermanganat-Lösung und entfärbt nach 15 Min. durch tropfenweisen Zusatz einer 3%igen Wasserstoffperoxyd-Lösung, die auf 100 cm³ 1 cm³ Eisessig enthält (bei geröstetem Kaffee braucht man ca. 2—3 cm³, bei Rohkaffee etwas mehr); man erwärmt 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad, filtriert, dampft das Filtrat ein und trocknet den Rückstand 15 Min. bei 100°; man extrahiert den Rückstand 4—5mal mit je 25—30 cm³ heißem Chloroform, dampft den Auszug ein, trocknet den aus reinem Kaffein bestehenden Rückstand bei 100° und bringt ihn zur Wägung (LENDRICH, NOTTBOHM, *Z. Nahr.-Genußm.* **17**, 250; vgl. a. FENDLER, STÜBER, *Z. Nahr.-Genußm.* **28** [1914], 9). Über die Bestimmung von Kaffein im Rohkaffee vgl. a. WOLFF, *C.* **1906** II, 171, 566. Bestimmung von Kaffein im Tee: Man versetzt 10 g Tee mit 200 g Chloroform und 5 g 10%igem Ammoniak und filtriert nach 30 Min.; man dampft 150 g des Filtrats ein, nimmt den Rückstand mit 5 cm³ Äther auf, versetzt mit 20 cm³ 0,5%iger Salzsäure, verdampft den Äther und filtriert; man schüttelt das Filtrat 4—5mal mit je 20 cm³ Chloroform aus, dampft ein, trocknet den aus reinem Kaffein bestehenden Rückstand bei 100° und bringt ihn zur Wägung (BUTTENBERG, *Z. Nahr.-Genußm.* **10**, 116; KATZ, *Z. Nahr.-Genußm.* **5**, 1213; *Ar.* **242**, 42; vgl. a. WAENTIG, *C.* **1906** I, 1565). Weitere Literatur über Nachweis und Bestimmung von Kaffein in Kaffee, Tee, Mate und Kolanüssen s. bei E. SCHOWALTER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Bd. 8 [Berlin 1923], S. 787, 824, 830, 837; KÖNIG-BÖMER, l. c. S. 985, 1004, 1018, 1040; A. BEYTHIEN, C. HARTWICH, M. KLIMMER, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung, Bd. I [Leipzig 1914], S. 824.

Salze und additionelle Verbindungen des Kaffeins.

$C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + 2H_2O$. Prismen (E. SCHMIDT, *B.* **14**, 815; *Ar.* **221**, 664; BIEDERMANN, *Ar.* **221**, 177; vgl. a. HERZOG, *A.* **26**, 344; **29**, 171). Monoklin (H., *A.* **29**, 171; LÜDECKE, *A.* **217**, 283). Verwittert an der Luft (SCH., *B.* **14**, 815). Hydrolyse in wäßriger und alkoholischer Lösung (bestimmt durch Farbänderung von Methylorange): VELEY, *Soc.* **93**, 664. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + 4Br$. Rote Prismen. F: 149° (GOMBERG, *Am. Soc.* **18**, 364). Verliert beim Aufbewahren an der Luft Brom. Geht in wäßr. Suspension langsam in 8-Brom-kaffein über. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + ICl$. Gelbe Prismen (aus 25%iger Salzsäure) (TILDEN, *Soc.* **19**, 146). Beginnt bei 165° sich zu zersetzen; F: 182—183° (WERNECKE, *Ar.* **226**, 246), 175° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 2299). Bei längerem Erhitzen auf 180—190° entsteht 8-Chlor-kaffein (W.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + 2I$. Hellbraunes Krystallpulver. F: 165° (Go., *Am. Soc.* **18**, 356). Unlöslich in Chloroform; wird durch Methanol, Alkohol, Wasser und feuchte Luft zersetzt. — Über Hydrochloride mit höherem Chlorwasserstoffgehalt vgl. MULDER, *Berzelius' Jahresber.* **17**, 303; BIE. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HBr + 2H_2O$. Krystalle (SCH., *B.* **14**, 815). Verwittert an der Luft (BIE.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HBr + 2Br$. Gelb, amorph. F: 170° (Go., *Am. Soc.* **18**, 363). Unlöslich in Chloroform und Äther; löslich in Methanol und Alkohol unter geringer Zersetzung. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HBr + 4Br$. Orangerote Prismen (MALY, HINTEREGGER, *M.* **3**, 86; vgl. Go., *Am. Soc.* **18**, 357, 362). F: 170° (Zers.); schwer löslich in Chloroform; löslich in Methanol und Alkohol unter Zersetzung (Go.). Beim Behandeln mit Äther oder beim Aufbewahren an der Luft entsteht das vorangehende gelbe Dibromid (Go.). Geht beim Erhitzen auf ca. 160—170° oder langsam beim Behandeln mit Wasser in 8-Brom-kaffein über (Go.). Bei der Einw. von Natronlauge entsteht Kaffein (MA., HI.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HBr + 4I$. Dunkelbraunes Krystallpulver. F: 183° (Go., *Am. Soc.* **18**, 353). Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser unter Dissoziation. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — Hydrojodid. Vgl. hierüber SCH., *B.* **14**, 815; BIE. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HI + 2I$. Grünglänzende Prismen (Go., *Am. Soc.* **18**, 350); soll nach TILDEN (*Soc.* **18**, 100; *J. pr.* [1] **96**, 371; *Z.* **1865**, 455) $1,5H_2O$ enthalten. F: 171°; ist in feuchtem Zustand unbeständig; unlöslich in Äther und Chloroform (Go.); sehr leicht löslich in Alkohol mit brauner Farbe; wird durch Wasser zersetzt (TI.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HI + 4I$. Dunkelblaue Prismen (aus Methanol) oder blauviolettes, amorphes Pulver. F: 215° (Go., *Am. Soc.* **18**, 337, 351). Unlöslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Methanol und Alkohol unter Dissoziation. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $C_8H_{10}O_2N_4 + H_2SO_4$. Nadeln (SCH., *B.* **14**, 815; *Ar.* **231**, 4; BIE., *Ar.* **221**, 181). Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt (BIE.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (SCH., *B.* **14**, 815; *Ar.* **231**, 4; BIE.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HNO_3$. Tafeln (SCH., *Ar.* **231**, 3). Soll nach BIE. (*Ar.* **221**, 180) $1H_2O$ enthalten (vgl. a. SNOW, *Pharm. J.* [3] **21**, 1187). Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt (BIE.).

Verbindungen mit Alkalimetaphosphaten: HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 194533; *C.* **1908** I, 1346; *Frdl.* **8**, 1135. — $C_8H_{10}O_2N_4 + AgNO_3$. Krystalle (aus Wasser). Explodiert beim Erhitzen (ROCHLEDER, *A.* **63**, 201). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (NICHOLSON, *A.* **62**, 77). — $Cl_3Au \cdot C_8H_9O_2N_4$. *B.* Beim Erhitzen von Kaffein mit wäßr. Goldchlorwasserstoffsäure (DUNSTAN, SHEPHEARD, *Soc.* **63**, 201; vgl. NI., *A.* **62**, 81). Gelbes, amorphes Pulver. F: 207° (korr.) (DU., SH.). Unlöslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Wasser (DU., SH.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol).

Löslich in Wasser (NI.; vgl. a. BIEDERMANN, *Ar.* **221**, 182). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen; orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol) (BIE.; E. SCHMIDT, *A.* **217**, 285; *Ar.* **221**, 664). Schmilzt wasserhaltig bei 243° (korr.), wasserfrei bei 248,5° (korr.) (DU., SH., *Soc.* **63**, 198). — $C_8H_{10}O_2N_4 + NaCl + AuCl_3$. Rote Nadeln (DU., SH.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + KCl + AuCl_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 208° (korr.) (DU., SH.). Löslich in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe unter Dissoziation, unlöslich in Chloroform und Äther. — $C_8H_{10}O_2N_4 + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (NI., *A.* **62**, 78; HINTERBERGER, *A.* **82**, 316). Beginnt bei 200° zu sublimieren; F: 244° (DAVIES, *J.* **1890**, 776), 245° (DENNHARDT, *C.* **1896** II, 1128), 246° (korr.) (DU., SH., *Soc.* **63**, 199). Kann ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden (NI.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, Oxalsäure und Salzsäure, fast unlöslich in Äther (NI.); löslich in 80 Tln. Wasser (DE.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + Hg(CN)_2$. Nadeln. Rhombisch bipyramidal (SCHABUS, zit. bei *Groth, Ch. Kr.* **3**, 595). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOHL, SWOBODA, *A.* **83**, 341). — Salz der Silicowolframsäure $3C_8H_{10}O_2N_4 + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 6H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser (BERTRAND, *Bl.* [3] **21**, 438). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + FeCl_3$. Gelbe Säulen. Soll nach CHRISTENSEN (*J. pr.* [2] **74**, 182) $1H_2O$ enthalten. F: ca. 77° (SCHOLTZ, *C.* **1908** I, 1466). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; ist in warmem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem Wasser; schwer löslich in konz. Salzsäure (SCH.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HBr + FeBr_3 + H_2O$. Rotbraunes Krystallpulver (CHR., *J. pr.* [2] **74**, 186). — $2C_8H_{10}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (NI., *A.* **62**, 75). Wird je nach den Bedingungen krystallwasserfrei oder krystallwasserhaltig erhalten (BIE., *Ar.* **221**, 183; SCHM., *A.* **217**, 284). Löst sich bei Zimmertemperatur in 20 Tln. Wasser und in 50 Tln. Alkohol; sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (STAHLSCHMIDT, *J.* **1861**, 773).

Verbindung mit Chloralhydrat $C_8H_{10}O_2N_4 + C_2H_3O_2Cl_3 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen wie auch beim Kochen in wäßr. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 75847; *Frdl.* **3**, 979). — Formiat. Vgl. hierüber BIEDERMANN, *Ar.* **221**, 183. — Acetat $C_8H_{10}O_2N_4 + 2C_2H_4O_2$. Unbeständige Nadeln (aus Eisessig) (BIE.). Verwittert an der Luft und wird durch Wasser zerlegt (E. SCHMIDT, *Ar.* **231**, 5; *B.* **14**, 816). — Propionat $C_8H_{10}O_2N_4 + 2C_3H_6O_2$. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (SCHM., *Ar.* **231**, 6). — Butyrat $C_8H_{10}O_2N_4 + C_4H_8O_2$. Nadeln (BIE.; vgl. SCHM., *Ar.* **231**, 7; *B.* **14**, 816). — Isovalerianat. Unbeständige Nadeln (BIE.; vgl. a. SNOW, *Pharm. J.* [3] **21**, 1188; SCHM., *Ar.* **231**, 7; *B.* **14**, 816). — Benzoat. Vgl. hierüber SNOW. — Verbindung mit Lithiumbenzoat $C_8H_{10}O_2N_4 + 2LiC_7H_5O_2$. Nadeln. Wird durch Alkohol oder Aceton zerlegt (BERGELL, D.R.P. 199108; *C.* **1908** II, 121; *Frdl.* **9**, 1014). — Verbindung mit Natriumbenzoat $C_8H_{10}O_2N_4 + 2NaC_7H_5O_2$ (TANRET, *J. Pharm. Chim.* [5] **5**, 594). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 164. — Verbindung mit Natriumcinnamat $C_8H_{10}O_2N_4 + NaC_9H_7O_2$ (TANRET). — Oxalat $2C_8H_{10}O_2N_4 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser) (LEIPEN, *M.* **10**, 187; SNOW). 100 g Wasser lösen bei 18° 1,65 g Kaffein-oxalat (LEI.). — Salicylat $C_8H_{10}O_2N_4 + C_7H_6O_3$. Nadeln (SNOW). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in wäßr. Natriumacetat-Lösung (BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 316). Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus; wird durch Wasser nicht zersetzt (BRI.). — Verbindung mit Natriumsalicylat $C_8H_{10}O_2N_4 + NaC_7H_5O_3 + H_2O$ (TANRET). Chloroform entzieht einer wäßr. Lösung dieses Salzes alles Kaffein (BRI.). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 166. — Verbindung mit Bariumsalicylat $2C_8H_{10}O_2N_4 + Ba(C_7H_5O_3)_2$. Farbloses Pulver. Löslich in Wasser (AGFA, D.R.P. 168293; *C.* **1906** I, 1122; *Frdl.* **8**, 1131). — Salz der Protocatechusäure $C_8H_{10}O_2N_4 + C_7H_6O_4$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus (BRI.). — Salz der Kaffeesäure $C_8H_{10}O_2N_4 + C_9H_8O_4 + 2H_2O$. Nadeln (HLASIWETZ, *A.* **142**, 226). — Salz der Gallussäure $C_8H_{10}O_2N_4 + C_7H_6O_5$. Graue Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus (BRI.). — Verbindung mit Gallussäuremethylester. Vgl. hierüber BRI., *C.* **1907** I, 1030. — Citrat $C_8H_{10}O_2N_4 + C_6H_8O_7$. Wird durch Wasser zerlegt (SCHM., *Ar.* **231**, 9). — Verbindung von Kaffein mit chlorogensaurem Kalium (Ergw. Bd. X, S. 271) $C_8H_{10}O_2N_4 + KC_{16}H_{17}O_9 + 1{,}5H_2O$. Zusammensetzung und Konstitution: C. GRIEBEL, Dissert. [München 1903], S. 19; GORTER, *Ar.* **247**, 184; *A.* **358**, 337; **359**, 242; **379** [1911], 110; FREUDENBERG, *B.* **53** [1920], 232; H. O. L. FISCHER, DANGSCHAT, *B.* **65** [1932], 1037. *V.* In den Kaffeebohnen (PAYEN, *A.* **60**, 289; *A. ch.* [3] **26**, 110; GR.). Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 185°, zersetzt sich bei 230° (PAY.); wird bei 150° gelb, zersetzt sich bei 225° (GO., *A.* **358**, 337); sintert bei 175°, zersetzt sich bei ca. 200° (GR.). Sehr schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol, sehr leicht in siedendem Wasser (PAY.); löslich in ca. 30 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Methanol (GR.). — Salze der Cyanursäure: $C_8H_{10}O_2N_4 + C_3H_3O_3N_3 + 4H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] **38**, 229). — $C_8H_{10}O_2N_4 + 2C_3H_3O_3N_3 + 8H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CL., PU.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Umwandlungsprodukt ungewisser Konstitution aus Kaffein.

Verbindung $C_{20}H_{20}ON_4$. *B.* Beim Kochen von Kaffein oder 8-Brom-kaffein mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (SCHULZE, *B.* **40**, 1746). — Krystalle (aus Alkohol). F: 249—250°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — $C_{20}H_{20}ON_4 + HCl$. Nadeln. F: ca. 250° (Zers.). Spaltet beim Aufbewahren an der Luft oder beim Lösen in Wasser Chlorwasserstoff ab. — $C_{20}H_{20}ON_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 200—202° (Zers.). — $2C_{20}H_{20}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 183°.

Hypokaffein $C_8H_{10}O_4N_4$ s. S. 540.

Apokaffein $C_7H_7O_5N_3$ s. Syst. No. 4673.

Allokaffein $C_8H_9O_5N_3$ s. Syst. No. 4673.

```
      CH3·N—CO                          CH3·N—CO
I.      OC  C———————N\\          II.      OC  C———————N(CH3)\
                      CH                                        CH
      CH3·N—C·N(CH3)/                  CH3·N—C·N(CH3)(OH)//
```

1.3.9-Trimethyl-xanthin, Isokaffein $C_8H_{10}O_2N_4$, Formel I[1]). Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556.

1.3.7.9-Tetramethyl-xanthiniumhydroxyd, Kaffeinhydroxymethylat $C_9H_{14}O_3N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Kaffein mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 130° (TILDEN, *J. pr.* [1] **96**, 374; *Soc.* **18**, 103; E. SCHMIDT, *A.* **217**, 286; *Ar.* **221**, 664); die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in 45—50%igem Alkohol auf dem Wasserbad (SCHM., SCHILLING, *A.* **228**, 143). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Chloroform + Äther). Wird bei 100° wasserfrei; nimmt dann beim Aufbewahren an der Luft wieder $1H_2O$ auf; schmilzt wasserhaltig bei 90—91°, wasserfrei bei 137—138° (SCHM., SCHI.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Petroläther; die Lösungen reagieren neutral (SCHM., SCHI.). — Die freie Base liefert beim Erhitzen auf 200—220° oder bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrom Kaffein und Methylamin (SCHM., SCHI.). Gibt bei der Einw. von Brom ein unbeständiges, braunes Produkt, das beim Behandeln mit Wasser Allokaffein, Dimethylparabansäure und Methylamin liefert (SCHM., SCHI.). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200—260° erhält man Kohlendioxyd, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure (SCHM., SCHI.). Die freie Base liefert beim Behandeln mit starker Salzsäure bei Zimmertemperatur neben ihrem Chlorid Dimethyldialursäure, Methylamin und Ameisensäure (SCHM., SCHI.). Bei der Einw. von rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur unter Luftzutritt oder Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumpermanganat erhält man neben dem Chlorid Methylamin, Ameisensäure und Tetramethylalloxantin (SCHM., SCHI.). Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht eine geringe Menge einer Verbindung, die bei 132° unter teilweiser Sublimation schmilzt (SCHM., SCHI.) Die freie Base liefert bei der Einw. von verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur neben ihrem Sulfat Dimethyldialursäure, Methylamin, Ameisensäure, geringe Mengen Tetramethylalloxantin und sehr wenig Dimethylparabansäure; bei der Einw. von Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man größere Mengen Tetramethylalloxantin (SCHM., SCHI.). Gibt bei der Umsetzung mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,06) unterhalb 50° Dimethylalloxan, Methylamin, Allokaffein, Tetramethylalloxantin, Dimethylparabansäure und Kohlendioxyd (SCHM., SCHI.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung entstehen Dimethylparabansäure, Methylamin und Kohlendioxyd (SCHM., SCHI.). Beim Kochen mit wäßr. Chromsäure-Lösung erhält man Dimethylparabansäure, Methylamin, Ameisensäure und Kohlendioxyd (SCHM., SCHI.). Die freie Base gibt beim Kochen mit Barytwasser Kohlendioxyd, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure (SCHM., SCHI.). — Im Gegensatz zum Kaffein ist sein Hydroxymethylat physiologisch völlig unwirksam (SCHM., SCHI.). — Chlorid $C_9H_{13}O_2N_4 \cdot Cl + H_2O$. Wird bei 100° krystallwasserfrei und zerfällt bei 200° in Kaffein und Methylchlorid (SCHM., SCHI.). — Jodid $C_9H_{13}O_2N_4 \cdot I + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (LÜDECKE, *A.* **217**, 286; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 595). Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 190° in Kaffein und Methyljodid (SCHM., SCHI.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr

---

1) Eine Bildungsweise dieser Verbindung aus 1.3.9-Trimethyl-8-thio-harnsäure und salpetriger Säure wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BILTZ, STRUFE, *A.* **423** [1921], 223 beschrieben.

schwer in Äther (T.; SCHM.). — Perjodid $C_9H_{13}O_2N_4 \cdot I + 2I$. Krystalle (aus Alkohol) (T.). — Chloroplatinat $2C_9H_{13}O_2N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich (SCHM., SCHI.).

3. N-Derivate des Xanthins, entstanden durch Kuppelung mit Äthylalkohol und weiteren Monooxy-Verbindungen.

9-Äthyl-xanthin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man setzt Uramil mit Äthylsenföl in Kalilauge bei Zimmertemperatur um, kocht das Reaktionsprodukt mit $5^0/_0$iger Salzsäure und behandelt mit Natriumnitrit in Salzsäure bei Zimmertemperatur (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 120437; *C.* **1910** I, 1219; *Frdl.* **6**, 1180). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 360°. Löslich in ca. 130 Tln. siedendem Wasser.

```
HN—CO
OC  C———N
 |  ||     >CH
HN—C·N(C2H5)
```

3-Methyl-7-äthyl-xanthin $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-7-äthyl-8-chlor-xanthin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 858). — Nadeln (aus Wasser). F: 282—283°. Löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, schwer in Chloroform; leicht löslich in verd. Alkalien und warmem verdünntem Ammoniak. — Gibt beim Oxydieren mit Kaliumchlorat + Salzsäure und folgenden Behandeln mit Ammoniak die Murexidreaktion. — Silbersalz. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak.

```
      HN—CO
      OC  C·N(C2H5)
       |  ||        >CH
CH3·N—C———N
```

3.7-Dimethyl-1-äthyl-xanthin, 1-Äthyl-theobromin $C_9H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5—6-stündigem Erwärmen von Theobromin mit etwas mehr als 1 Mol Äthyljodid und etwas mehr als 1 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge in einer Druckflasche auf dem Wasserbad (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 471; *C.* **1897** I, 284; *R.* **15**, 188; vgl. a. PHILIPS, *B.* **9**, 1308; vgl. dagegen SCHMIDT, *Ar.* **245**, 394). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 164—165° (V. D. SL.), 165° (SCH.). Sublimiert unzersetzt (V. D. SL.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Chloroform, Alkohol und Äther (V. d. SL.). — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,06) auf 50° 1-Äthyl-8-chlor-theobromin, Apoäthyltheobromin (Syst. No. 4673), Methyläthylalloxan und Methylamin (V. D. SL.; POMMEREHNE, *Ar.* **235**, 490). Bei der Einw. von Brom erhält man 1-Äthyl-8-brom-theobromin (V. D. SL.). Liefert beim Kochen mit Chromsäure-Lösung Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und Methyläthylparabansäure (V. D. SL.). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen Methylamin, Methyläthylparabansäure und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 137° (Apoäthyltheobromin?) (V. D. SL.). 1-Äthyl-theobromin gibt beim Behandeln mit 1 Mol Kalilauge bei Zimmertemperatur oder bei höchstens 30° Homokaffeidin-carbonsäure-(8) (Bd. XXV, S. 512) (V. D. SL.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130° 1-Äthyl-theobromin-jodmethylat-(9); reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht mit Äthyljodid (V. D. SL.). — 1-Äthyl-theobromin gibt beim Eindampfen mit Chlorwasser und Behandeln des Rückstands mit Ammoniak eine rotviolette Färbung (V. D. SL.). — $C_9H_{12}O_2N_4 + HCl + 2H_2O$. Krystalle. Wird durch Wasser völlig hydrolysiert (V. D. SL.). — $C_9H_{12}O_2N_4 + HBr$. Krystalle. Verwittert an der Luft (V. D. SL.). — $C_9H_{12}O_2N_4 + AgNO_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (V. D. SL.). — $C_9H_{12}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 226° (V. D. SL.; SCH.). — $C_9H_{12}O_2N_4 + HgCl_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (V. D. SL.). — $C_9H_{12}O_2N_4 + Hg(CN)_2$. Krystalle (V. D. SL.). — $2C_9H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 240° (V. D. SL.). — Acetat $C_9H_{12}O_2N_4 + 2C_2H_4O_2$. Krystalle. Verwittert an der Luft (V. D. SL.). — Additionelle Verbindungen von 1-Äthyl-theobromin mit Lithiumbenzoat, Natriumbenzoat, Lithiumsalicylat und Natriumsalicylat: J. D. RIEDEL, D.R.P. 170302; *C.* **1906** I, 1719; *Frdl.* **8**, 1132.

```
C2H5·N—CO
     OC  C·N(CH3)
      |  ||       >CH
CH3·N—C———N
```

Hypoäthyltheobromin $C_9H_{12}O_4N_4$ s. S. 540.

Apoäthyltheobromin $C_8H_9O_5N_3$ s. Syst. No. 4673.

1.3-Dimethyl-7-äthyl-xanthin, 7-Äthyl-theophyllin $C_9H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Theophyllin-silber mit Äthyljodid oder besser von Theophyllin mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, SCHWABE, *Ar.* **245**, 313; *C.* **1906** I, 1241). — Nadeln (aus Wasser). F: 154°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit wäßr.

```
CH3·N—CO
    OC  C·N(C2H5)
     |  ||        >CH
CH3·N—C———N
```

Chromsäure-Lösung Kohlendioxyd, Dimethylparabansäure, Ammoniak und Äthylamin. Bei der Einw. von Brom entsteht 1.3-Dimethyl-7-äthyl-8-brom-xanthin. — $C_9H_{12}O_2N_4 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_9H_{12}O_2N_4 + HBr$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_9H_{12}O_2N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_9H_{12}O_2N_4 + AgNO_3 + H_2O$. Tafeln. — $C_9H_{12}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 224°. — $C_9H_{12}O_2N_4 + HgCl_2$. Nadeln. — $C_9H_{12}O_2N_4 + Hg(CN)_2$. Nadeln. — $2C_9H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Rotgelbe Tafeln. F: ca. 274°.

3.7.9-Trimethyl-1-äthyl-xanthiniumhydroxyd, 1-Äthyl-theobromin-hydroxymethylat $C_{10}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1-Äthyl-theobromin mit Methyljodid im Rohr auf 130° und Behandeln des entstandenen Jodids mit feuchtem Silberchlorid (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 477; *C.* **1897** I, 284). — Chloroaurat $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 215°. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. F: 232°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC C——$N(CH_3)$>CH
$CH_3 \cdot N$—C·$N(CH_3)(OH)$

1.3.9-Trimethyl-7-äthyl-xanthiniumhydroxyd, 7-Äthyl-theophyllin-hydroxymethylat $C_{10}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 7-Äthyl-theophyllin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, SCHWABE, *Ar.* **245**, 318; *C.* **1906** I, 1241). — Jodid $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot I$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 182°. — Chloroaurat $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 190°. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich gegen 250°.

$CH_3 \cdot N$—CO
OC C——$N(C_2H_5)$>CH
$CH_3 \cdot N$—C·$N(CH_3)(OH)$

1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-xanthiniumhydroxyd, Kaffein-hydroxyäthylat $C_{10}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht bei 20-stdg. Erhitzen von Kaffein mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 160° bis 170° (ROSSOLIMO, Ж. **32**, 727; *C.* **1901** I, 401); beim Erhitzen auf 130° erhält man das Perjodid (TILDEN, *Soc.* **18**, 102; *J. pr.* [1] **96**, 373; *Z.* **1865**, 456; vgl. a. WERNECKE, *Ar.* **226**, 240). — Chlorid $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl$. Tafeln oder Stäbchen. F: 182—183° (R., Ж. **32**, 731). — Bromid $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Br$. Prismen (aus Alkohol + Äther oder aus Chloroform + Äther). F: 170—171° (Zers.) (R., Ж. **33**, 247; *C.* **1901** II, 200). — Jodid $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182—183° (R., Ж. **32**, 729). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform, Petroläther, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — Perjodid $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot I + 2I$. Blätter (aus Alkohol) (T.). — Chloroaurat $C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (R., Ж. **32**, 732). Ziemlich beständig. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. Leicht zersetzlich (R., Ж. **32**, 731; vgl. a. T.).

$CH_3 \cdot N$—CO
OC C——$N(CH_3)$>CH
$CH_3 \cdot N$—C·$N(C_2H_5)(OH)$

1.3-Diäthyl-xanthin $C_9H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Diäthyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin auf 235° (SCARLAT, *C.* **1904** II, 1497). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 208°.

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC C·NH>CH
$C_2H_5 \cdot N$—C—N

3-Methyl-1.7-diäthyl-xanthin $C_{10}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-1.7-diäthyl-8-chlor-xanthin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 858). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 127—128° (B. & S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther, konz. Salzsäure und Schwefelsäure (B. & S.). — Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2557. — Gibt mit Chlorwasser die Murexidreaktion (B. & S.).

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC C·$N(C_2H_5)$>CH
$CH_3 \cdot N$—C——N

1.3.7-Triäthyl-xanthin $C_{11}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.3-Diäthyl-6-amino-5-formamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 483) mit Äthyljodid und 2 Mol Natriumäthylat-Lösung (SCARLAT, *C.* **1904** II, 1497). — F: 115°. Leicht löslich in Alkohol.

$C_2H_5 \cdot N$—CO
OC C·$N(C_2H_5)$>CH
$C_2H_5 \cdot N$—C——N

3.7-Dimethyl-1-propyl-xanthin, 1-Propyl-theobromin $C_{10}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Theobromin mit Propyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in einer Druckflasche auf dem Wasserbad (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 487; *C.* **1897** I, 284). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°. Ist sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt beim Eindampfen mit Chlorwasser und Versetzen mit Ammoniak eine rotviolette Färbung. — $C_{10}H_{14}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 93°. — $2C_{10}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Würfel (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N$—CO
OC C·$N(CH_3)$>CH
$CH_3 \cdot N$—C——N

```
CH3·N—CO
OC  C·N(CH2·C2H5)\
CH3·N—C————————N//CH
```

1.3-Dimethyl-7-propyl-xanthin, 7-Propyl-theophyllin $C_{10}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Theophyllin-kalium mit Propyljodid in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, SCHWABE, *Ar.* **245**, 322; *C.* **1906** I, 1242). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{14}O_2N_4 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. F: 214°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

```
CH3·N—CO
OC  C·N[CH(CH3)2]\
CH3·N—C————————N//CH
```

1.3-Dimethyl-7-isopropyl-xanthin, 7-Isopropyl-theophyllin $C_{10}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Theophyllin-kalium mit Isopropyljodid in Alkohol im Rohr auf 150° (E. SCHMIDT, SCHWABE, *Ar.* **245**, 323; *C.* **1906** I, 1242). — Nadeln. F: 140°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{14}O_2N_4 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°. — $2C_{10}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln, die an der Luft verwittern. Schmilzt wasserfrei bei 201°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

```
(CH3)2CH·CH2·N—CO
           OC  C·N(CH3)\
         CH3·N—C———————N//CH
```

3.7-Dimethyl-1-isobutyl-xanthin, 1-Isobutyl-theobromin $C_{11}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Theobromin mit Isobutyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in einer Druckflasche auf dem Wasserbad (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 488; *C.* **1897** I, 285). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129° bis 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser. — Gibt beim Eindampfen mit Chlorwasser und Versetzen mit Ammoniak eine rotviolette Färbung. — $C_{11}H_{16}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 97°. — $2C_{11}H_{16}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

```
HN—CO
OC  C————————N\
HN—C·N(C6H5)//CH
```

9-Phenyl-xanthin $C_{11}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 9-Phenyl-8-thio-harnsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 120437; *C.* **1901** I, 1219; *Frdl.* **6**, 1182; vgl. dagegen BILTZ, STRUFE, *A.* **423** [1921], 226). — Blättchen (aus Wasser). F: 337° (Zers.) (B. & S.). Löslich in ca. 220 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in verd. Säuren, leicht in verd. Alkalien und Ammoniak (B. & S.). — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasser und Ammoniak die Murexid-Reaktion (B. & S.). — Silbersalz (B. & S.).

```
HN—CO
OC  C————————————N\
HN—C·N(CH2·C6H5)//CH
```

9-Benzyl-xanthin $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man schüttelt Uramil mit 2 Mol Kalilauge und Benzylsenföl bei Zimmertemperatur längere Zeit im geschlossenen Gefäß, kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und behandelt es dann mit Natriumnitrit und Salzsäure bei Zimmertemperatur (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 120437; *C.* **1901** I, 1219; *Frdl.* **6**, 1182). — Blätter (aus Wasser). F: 342° (Zers.). Löslich in ca. 450 Tln. siedendem Wasser.

```
CH3·N—CO
OC  C·N(CH2·C6H5)\
CH3·N—C————————N//CH
```

1.3-Dimethyl-7-benzyl-xanthin, 7-Benzyl-theophyllin $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* In schlechter Ausbeute beim Erwärmen von Theophyllin-silber mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad, besser beim Erwärmen von Theophyllin-kalium mit Benzylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (E. SCHMIDT, SCHWABE, *Ar.* **245**, 324; *C.* **1906** I, 1242). — Nadeln (aus Wasser). F: 158°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Goldchlorwasserstoffsäure). F: 104°. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{14}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: ca. 250°. Wird durch Wasser zersetzt.

4. *N-Derivate des Xanthins, entstanden durch Kuppelung mit Polyoxy-Verbindungen.*

```
HO·CH2·CH2·N—CO
         OC  C·N(CH3)\
       CH3·N—C———————N//CH
```

3.7-Dimethyl-1-[β-oxy-äthyl]-xanthin, 1-[β-Oxy-äthyl]-theobromin $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Theobromin mit Glykolchlorhydrin in Natronlauge auf 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 191106; *C.* **1908** I, 499; *Frdl.* **8**, 1136). — Nadeln. F: 189—191°.

```
CH3·N—CO
OC  C·N(CH2·CH2·OH)\
CH3·N—C——————————N//CH
```

1.3-Dimethyl-7-[β-oxy-äthyl]-xanthin, 7-[β-Oxy-äthyl]-theophyllin $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Theophyllin mit Glykolchlorhydrin und Natronlauge auf 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 191106; *C.* **1908** I, 499; *Frdl.* **8**, 1136). Beim Erhitzen von Theophyllin mit Äthylenoxyd

im geschlossenen Gefäß auf 130° (B. & Co., D. R. P. 193799; *C.* **1908** I, 1114; *Frdl.* **8**, 1137). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158—160°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol.

3-Methyl-1.7-bis-[β-oxy-äthyl]-xanthin $C_{10}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3-Methyl-xanthin, Glykolchlorhydrin und Natronlauge auf 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 191106; *C.* **1908** I, 499; *Frdl.* **8**, 1136). — Nadeln. F: 168—170°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther und Benzol.

HO·CH₂·CH₂·N—CO / OC C—N(CH₂·CH₂·OH) / CH₃·N—C—N ≫ CH

3.7-Dimethyl-1-[β.γ-dioxy-propyl]-xanthin, 1-[β.γ-Dioxy-propyl]-theobromin $C_{10}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Theobromin mit Glycerin-α-monochlorhydrin und Natronlauge auf 100—130° (BAYER & Co., D. R. P. 191106; *C.* **1908** I, 499; *Frdl.* **8**, 1136). — Nadeln. F: 153—155°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol.

HO·CH₂·CH(OH)·CH₂·N—CO / OC C·N(CH₃) / CH₃·N—C—N ≫ CH

5. N-Derivat des Xanthins, entstanden durch Kuppelung mit einer Oxo-Verbindung.

1.7-Dimethyl-3-methoxymethyl-xanthin, 3-Methoxymethyl-paraxanthin, 3[1]-Methoxy-kaffein $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.7-Dimethyl-3-methoxymethyl-8-chlor-xanthin mit Zinkstaub und Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 105—110° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 111312; *C.* **1900** II, 604; *Frdl.* **6**, 1179). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol, Äther oder Ligroin). F: 121—123°. Sublimiert bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Alkohol, Aceton und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Paraxanthin. — Gibt beim Eindampfen mit Chlorwasser und Versetzen mit Ammoniak die Murexidreaktion.

CH₃·N—CO / OC C—N(CH₃) / CH₃·O·CH₂·N—C—N ≫ CH

B. Substitutionsprodukte des Xanthins.

8-Chlor-2.6-dioxo-tetrahydropurin (8-Chlor-2.6-dioxy-purin), 8-Chlor-xanthin $C_5H_3O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 8-Chlor-2.6-diäthoxy-purin mit Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **30**, 2236; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 97673; *C.* **1898** II, 693; *Frdl.* **5**, 840). Durch Kochen von 8.1[1].3[1].7[1]-Tetrachlor-kaffein mit Essigsäure (F., ACH, *B.* **39**, 434). — Undeutlich krystallinisches Pulver (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig; schwer löslich in kochender konzentrierter Salzsäure, ziemlich leicht in konz. Schwefelsäure (F.). — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid Xanthin (F.; F., ACH). — Ammoniumsalz. Krystalle (aus verd. Ammoniak). Löslich in heißem Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Kalilauge). Sehr leicht löslich in Wasser.

HN—CO / OC C—NH / HN—C—N ≫ CCl

3-Methyl-8-chlor-xanthin $C_6H_5O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-harnsäure (S. 524) (E. FISCHER, ACH, *B.* **31**, 1982; **32**, 2741; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854) oder 3-Methyl-6-chlor-2.8-dioxy-purin (F., A., *B.* **32**, 2740) mit Phosphoroxychlorid auf ca. 140—145°. — Blättchen (aus absol. Alkohol oder Aceton), Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 340° bis 345° unter Aufschäumen (F., A., *B.* **31**, 1983; B. & S.). Die wasserhaltige Verbindung löst sich in etwa 250 Tln. kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Essigester, Aceton und Benzol; leicht löslich in verd. Alkalien und in konz. Schwefelsäure (F., A., *B.* **31**, 1983; B. & S.). — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad 3-Methyl-xanthin (F., A., *B.* **31**, 1986; B. & S.). Regeneriert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125° 3-Methyl-harnsäure (F., A., *B.* **31**, 1984; vgl. B. & S.). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Methyljodid oder Kaliummethylsulfat in alkal. Lösung 8-Chlor-theobromin (S. 473) (F., A.; B. & S.). — Gibt die Murexid-Reaktion (F., A., *B.* **31**, 1983; B. & S.).

HN—CO / OC C—NH / CH₃·N—C—N ≫ CCl

7-Methyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-heteroxanthin $C_6H_5O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-harnsäure beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 340° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Chloroform; leicht löslich in verd. Alkalien, Ammoniak und Soda-Lösung. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid

HN—CO / OC C—N(CH₃) / HN—C—N ≫ CCl

auf dem Wasserbad Heteroxanthin. Bei der Methylierung entsteht 8-Chlor-kaffein. — Gibt die Murexid-Reaktion.

```
CH3·N—CO
    |   |
   OC   C—NH
    |   ||    >CCl
CH3·N—C——N
```

1.3-Dimethyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-theophyllin $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 8.7[1]-Dichlor-kaffein mit Wasser (Boehringer & Söhne, D. R. P. 145880; *C.* **1903** II, 1036; *Frdl.* 7, 675; E. Fischer, Ach, *B.* **39**, 430). Aus 1.3-Dimethyl-harnsäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 140—145° (F., Ach, *B.* **28**, 3138; F., D. R. P. 86562; *Frdl.* **4**, 1249). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung (F., A., *B.* **28**, 3139). Löslich in mehr als 150 Tln. kochendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Aceton und Chloroform; leicht löslich in verd. Alkalien und in Ammoniak (F., *B.* **28**, 3139). — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (F., A., *B.* **28**, 3139; F., D. R. P. 86562) oder mit Zink, Eisen oder Zinn in konz. Salzsäure (F., D. R. P. 86562) Theophyllin. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150—155° 8-Amino-theophyllin (B. & S., D. R. P. 156900; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 677). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther im Rohr auf 100° erhält man 8-Chlor-kaffein (F., A., *B.* **28**, 3140; F., D. R. P. 86562).

```
CH3·N—CO
    |   |
   OC   C—N(CH3)
    |   ||       >CCl
   HN—C————N
```

1.7-Dimethyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-paraxanthin $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 3[1]-Methoxy-8-chlor-kaffein (S. 474) mit rauchender Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (E. Fischer, Ach, *B.* **39**, 429). Aus 8.3[1]-Dichlor-kaffein beim Kochen mit Wasser (Boehringer & Söhne, D. R. P. 105050; *C.* **1899** II, 1078; *Frdl.* **5**, 850; F., A., *B.* **39**, 427). Beim Erhitzen von 1.7-Dimethyl-harnsäure mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° (F., Clemm, *B.* **31**, 2622; B. & S., D. R. P. 107507; *C.* **1900** I, 1087; *Frdl.* **5**, 859). — Prismen (aus Wasser). F: 295° (korr.) (F., C.). Löslich in ca. 170 Tln. siedendem Wasser, leichter löslich in siedendem Alkohol (F., C.); leicht löslich in verd. Ammoniak, verd. Alkalien und konz. Salzsäure (F., C.; B. & S., D. R. P. 105050). — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad erhält man Paraxanthin (F., C.; B. & S., D. R. P. 105050). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150—155° 8-Amino-paraxanthin (B. & S., D. R. P. 156901; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 678). — Gibt mit Chlorwasser oder verd. Salpetersäure die Murexid-Reaktion (B. & S., D. R. P. 105050). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., C.). — Kaliumsalz. Nädelchen. Viel leichter löslich als das Natriumsalz (F., C.).

```
    HN—CO
    |   |
   OC   C—N(CH3)
    |   ||       >CCl
CH3·N—C————N
```

3.7-Dimethyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-theobromin $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-8-chlor-xanthin in 1n-Kalilauge beim Erhitzen mit 1 Mol Methyljodid auf 90° oder mit methylschwefelsaurem Kalium auf 140—150° (E. Fischer, Ach, *B.* **31**, 1984; Boehringer & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 856). Aus Theobromin beim Erhitzen mit Chlorjod auf dem Wasserbad (F., A., *B.* **31**, 1986). Bei längerem Kochen von 3.7-Dimethyl-harnsäure mit Phosphoroxychlorid (F., A., *B.* **31**, 1988; B. & S., D. R. P. 99122; *C.* **1898** II, 1191; *Frdl.* **5**, 852). — Nädelchen oder Prismen (aus Wasser). F: 304° (korr.) (F., A.). Löslich in etwa 250 Tln. siedendem Wasser, schwerer löslich in heißem Alkohol; sehr leicht löslich in verd. Alkalien und warmem verdünntem Ammoniak (F., A.; B. & S., D. R. P. 99122). — Wird beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid zu Theobromin reduziert (F., A.; B. & S., D. R. P. 99122). Liefert beim Behandeln der alkal. Lösung mit Methyljodid 8-Chlor-kaffein (F., A.; B. & S., D. R. P. 99122).

```
    HN—C:NH
    |   |
   OC   C—N(CH3)
    |   ||       >CCl
CH3·N—C————N
```

3.7-Dimethyl-8-chlor-2-oxo-6-imino-tetrahydropurin $C_7H_8ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3.7-Dimethyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin mit Phosphoroxychlorid auf 170° (E. Fischer, *B.* **30**, 1841; Boehringer & Söhne, D. R. P. 97577; *C.* **1898** II, 528; *Frdl.* **5**, 839). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol; in der Kälte unlöslich in Alkalilaugen und Ammoniak. — Liefert bei Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 3.7-Dimethyl-2-oxo-6-imino-tetrahydropurin. — Hydrochlorid, Sulfat und Nitrat krystallisieren in Nadeln und lösen sich leicht in heißem Wasser.

```
CH3·N—CO
    |   |
   OC   C—N(CH3)
    |   ||       >CCl
CH3·N—C————N
```

1.3.7-Trimethyl-8-chlor-xanthin, 8-Chlor-kaffein $C_8H_9O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 8-Chlor-xanthin (E. Fischer, *B.* **30**, 2237; Boehringer & Söhne, D. R. P. 97673; *C.* **1898** II, 694; *Frdl.* **5**, 840), 8-Chlor-heteroxanthin (B. & S., D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854) oder 8-Chlor-theobromin (F., Ach, *B.* **31**, 1985) in alkal. Lösung mit Methyljodid im Rohr auf 80—90°. Aus dem Silbersalz des

8-Chlor-theophyllins beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (F., A., *B.* **28**, 3140; F., D. R. P. 86562; *Frdl.* **4**, 1249). Man leitet Chlor in mit Wasser angerührtes Kaffein (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **51**, 402; *J.* **1850**, 435) oder besser in eine Chloroform-Lösung von Kaffein unter Ausschluß von Wasser (F., *A.* **215**, 262 Anm.; F., REESE, *A.* **221**, 336). Entsteht ferner aus Kaffein durch Überleiten von trocknem Chlor, zuletzt bei 75—80° oder durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° (F., *A.* **215**, 262, 264). Beim Erhitzen von 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure mit Phosphoroxychlorid auf 160°, neben einem chlorreicheren Produkt (F., *B.* **30**, 3010; D. R. P. 90158; *Frdl.* **4**, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (F., *A.* **215**, 263). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol; leicht löslich in konz. Säuren, durch Wasser fällbar (F., *A.* **215**, 263). — Wird beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in Kaffein übergeführt (F., *A.* **215**, 263). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes 8-Chlor-kaffein erhält man 8.3[1]-Dichlor-kaffein (B. & S., D. R. P. 151190; *C.* **1904** I, 1586; *Frdl.* **7**, 676; F., A., *B.* **39**, 427), bei 100—110° 8.7[1]-Dichlor-kaffein (B. & S., D. R. P. 153122; *C.* **1904** II, 626; *Frdl.* **7**, 677). Die Einw. von Chlor in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 100° oder in Gegenwart von Nitrobenzol bei 50° gibt 8.7[1]-Dichlor-kaffein (B. & S., D. R. P. 145880; *C.* **1903** II, 1036; *Frdl.* **7**, 675; F., A., *B.* **39**, 429). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf ca. 155° erhält man 8.3[1]-Dichlor-kaffein (B. & S., D. R. P. 105050; *C.* **1899** II, 1078; *Frdl.* **5**, 850; F., A., *B.* **39**, 426). Einw. von wäßr. Kalilauge: F., *B.* **28**, 2486; vgl. dazu BALABAN, *Soc.* **1926**, 572. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 8-Äthoxy-kaffein (Syst. No. 4172) (F., *B.* **28**, 2485; vgl. F., *A.* **215**, 267). Wird beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° in 8-Methylamino-kaffein übergeführt (CRAMER, *B.* **27**, 3089). Liefert beim Kochen mit Äthylendiamin in wäßriger oder alkoholischer Lösung 8-[β-Amino-äthylamino]-kaffein (Syst. No. 4156) (Höchster Farbw., D. R. P. 142896; *C.* **1903** II, 403; *Frdl.* **7**, 686). Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Kaliumcyanid in Alkohol entsteht Kaffein-carbonsäure-(8)-amid (GOMBERG, *Am.* **17**, 403). — Salze: GOMBERG, *Am. Soc.* **18**, 364. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HCl$. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HCl + 5HBr$. Scharlachrote Prismen. F: 153°. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HCl + 4I$. Blauschwarze Krystalle. F: 137°. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HBr$. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HBr + Br$. Gelbes, amorphes Pulver. F: 189° (Zers.). — $C_8H_9O_2N_4Cl + HBr + 5Br$. Dunkelrote Prismen. F: 151°. Unlöslich in Chloroform. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt unter Bildung von 8-Chlor-kaffein. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HBr + 5I$. Krystallinisch. F: 169°. Schwer löslich in Chloroform. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HI$. Krystalle. Verliert an der Luft Jodwasserstoff. — $C_8H_9O_2N_4Cl + HI + 5I$. Schwarzes, amorphes Pulver. F: 185—186°. Leicht löslich in Chloroform. Wird durch Wasser, Alkohol, Methanol und Äther zersetzt unter Bildung von 8-Chlor-kaffein.

„Kaffeinsulfonsäure". *B.* Aus 8-Chlor-kaffein beim Kochen mit Natriumsulfit in wäßr. Lösung, besser beim Erhitzen im Autoklaven auf 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 74045; *Frdl.* **3**, 979). — Natriumsalz. Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3-Methyl-7-äthyl-8-chlor-xanthin $C_8H_9O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Äthylierung von 3-Methyl-8-chlor-xanthin in 2n-Kalilauge mit äthylschwefelsaurem Kalium bei 140° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854). — Nädelchen (aus Wasser). Sintert gegen 215° und schmilzt bei 225—227°. Sublimiert in Nädelchen. Leicht löslich in heißem Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol, Chloroform, Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalien und Ammoniak. — Gibt mit chlorsaurem Kali und verd. Salpetersäure die Murexid-Reaktion.

```
      HN—CO
      OC  C—N(C2H5)\
      |   ||        >CCl
CH3·N—C————————N//
```

3.7-Dimethyl-1-äthyl-8-chlor-xanthin, 1-Äthyl-8-chlor-theobromin $C_9H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in eine auf 50° erwärmte salzsaure Lösung von 1-Äthyl-theobromin (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 485). — Prismen (aus Wasser). F: 141°.

```
C2H5·N—CO
     OC  C—N(CH3)\
     |   ||       >CCl
CH3·N—C———————N//
```

3-Methyl-1.7-diäthyl-8-chlor-xanthin $C_{10}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-8-chlor-xanthin mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854). — Nädelchen (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol, kaltem Aceton, Chloroform und rauchender Salzsäure. — Gibt mit Chlorwasser eine starke Murexid-Reaktion.

```
C2H5·N—CO
     OC  C—N(C2H5)\
     |   ||        >CCl
CH3·N—C————————N//
```

1.7-Dimethyl-3-methoxymethyl-8-chlor-xanthin, 3-Methoxymethyl-8-chlor-paraxanthin, 3[1]-Methoxy-8-chlor-kaffein $C_9H_{11}O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8.3[1]-Dichlor-kaffein beim Kochen mit Methanol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 111312; *C.* **1900** II, 604; *Frdl.* **6**, 1178; E. FISCHER, ACH, *B.* **39**,

```
          CH3·N—CO
              OC  C—N(CH3)\
              |   ||       >CCl
CH3·O·CH2·N—C———————N//
```

428). — Nadeln (aus Methanol oder Wasser). Sintert bei 125°, schmilzt bei 130—131° (korr.) (F., A.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform (B. & S.; F., A.); löslich in rauchender Salzsäure (B. & S.). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhält man 8-Chlor-paraxanthin (B. & S.; F., A.). Das Chloratom läßt sich durch die Alkoxy- oder die Aminogruppe sowie durch Wasserstoff ersetzen (B. & S.). — Gibt die Murexid-Reaktion (B. & S.).

1.7-Dimethyl-3-chlormethyl-8-chlor-xanthin, 3-Chlormethyl-8-chlor-paraxanthin, 8.3¹-Dichlor-kaffein $C_8H_8O_2N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Chlor in geschmolzenes 8-Chlor-kaffein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 151190; *C.* **1904** I, 1586; *Frdl.* **7**, 676; E. FISCHER, ACH, *B.* **39**, 427). Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf ca. 155° (B. & S., D. R. P. 105050; *C.* **1899** II, 1078; *Frdl.* **5**, 850; F., A., *B.* **39**, 426). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 145—146° (korr.) (F., A.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, warmem Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser (B. & S., D. R. P. 105050; F., A.). — Liefert beim Kochen mit Wasser 8-Chlor-paraxanthin (B. & S., D. R. P. 105050; F., A.). — Gibt die Murexid-Reaktion (B. & S., D. R. P. 105050; F., A.).

```
   CH3·N—CO
      OC  C—N(CH3)
CH2Cl·N—C———N     >CCl
```

1.3-Dimethyl-7-chlormethyl-8-chlor-xanthin, 7-Chlormethyl-8-chlor-theophyllin, 8.7¹-Dichlor-kaffein $C_8H_8O_2N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 8-Chlorkaffein bei 100—110° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153122; *C.* **1904** II, 626; *Frdl.* **7**, 677), in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 100° oder in Gegenwart von Nitrobenzol bei 50° (B. & S., D. R. P. 145880; *C.* **1903** II, 1036; *Frdl.* **7**, 675; E. FISCHER, ACH, *B.* **39**, 429). — Nadeln (aus Methanol oder Nitrobenzol). F: 150,5—152,5° (korr.) (F., A.). Löslich in 8 Tln. heißem Alkohol bezw. 70 Tln. siedendem Wasser; sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Benzol, schwer in Petroläther (F., A.). — Beim Erhitzen mit Chlor und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160° erhält man 8.1¹.3¹.7¹-Tetrachlor-kaffein (F., A.). Liefert beim Kochen mit Wasser 8-Chlor-theophyllin (B. & S., D. R. P. 145880; F., A.). Durch 1-stdg. Kochen mit Natriumäthylat-Lösung entsteht 8.7¹-Diäthoxy-kaffein (F., A.).

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH2Cl)
CH3·N—C———N     >CCl
```

1.3.7-Tris-chlormethyl-8-chlor-xanthin, 8.1¹.3¹.7¹-Tetrachlor-kaffein $C_8H_6O_2N_4Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8.7¹-Dichlor-kaffein mit einer Lösung von Chlor in Phosphoroxychlorid auf 160—162° (E. FISCHER, ACH, *B.* **39**, 432). — Krystallpulver (aus Äther). F: 129—130,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol; 1 g löst sich in ca. 10 cm³ heißem Methanol bezw. 100 cm³ heißem Wasser; unlöslich in verd. Alkalilauge. — Geht beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung in 8.1¹.3¹.7¹-Tetramethoxy-kaffein über. Durch längeres Kochen mit Essigsäure entsteht 8-Chlor-xanthin.

```
CH2Cl·N—CO
      OC  C—N(CH2Cl)
CH2Cl·N—C———N     >CCl
```

8-Brom-2.6-dioxo-tetrahydropurin (8-Brom-2.6-dioxy-purin), 8-Brom-xanthin $C_5H_3O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Xanthin mit trocknem Brom im Rohr auf 100° (E. FISCHER, REESE, *A.* **221**, 343). Man versetzt eine heiße schwefelsaure Lösung von 8-Brom-guanin mit Natriumnitrit (F., R.). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F., R.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (F., R.). — Wird von 1n-Alkalilauge selbst bei 135—140° nur wenig angegriffen (F., *B.* **28**, 2486; **31**, 3272). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid-Lösung 8-Thio-harnsäure (F., *B.* **31**, 445).

```
HN—CO
OC  C—NH
HN—C——N  >CBr
```

8-Brom-6-oxo-2-imino-tetrahydropurin (8-Brom-6-oxy-2-amino-purin), 8-Brom-guanin $C_5H_4ON_5Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Guanin, zuletzt bei 140—150° (E. FISCHER, REESE, *A.* **221**, 342). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (F., R.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und überschüssigem Ammoniak (F., R.). — Liefert mit salpetriger Säure 8-Brom-xanthin (F., R.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure 6.8-Dioxy-2-amino-purin (F., *B.* **30**, 572). Erhitzt man das Blei- oder Silbersalz mit Methyljodid im Rohr auf 100°, so erhält man 8-Brom-kaffein und andere Produkte (F., R.). Gibt mit Säuren und Basen Salze (F., R.). — $C_5H_4ON_5Br + HCl$. Prismen. Gibt beim Aufbewahren Chlorwasserstoff ab (F., R.).

```
   HN—CO
HN:C  C—NH
   HN—C——N  >CBr
```

1-Methyl-8-brom-xanthin $C_6H_5O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 1-Methyl-xanthin mit Brom auf 110° (KRÜGER, SALOMON, *H.* **26**, 369). — Pyramiden. Sehr schwer löslich in Wasser, verd. Salzsäure und Schwefelsäure. Aus der Lösung

```
CH3·N—CO
   OC  C—NH
   HN—C——N  >CBr
```

in konz. Schwefelsäure bei 100° wird es durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak.

1.3 - Dimethyl - 8 - brom - xanthin, 8 - Brom - theophyllin $C_7H_7O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Theophyllin durch Erhitzen mit Brom, zuletzt auf 150° (E. FISCHER, ACH, *B.* **28**, 3142). Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-harnsäure mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 145—150°, neben 8-Chlor-theophyllin (F., A.). — Spieße (aus Alkohol). Schmilzt bei 315—320° (unkorr.) unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und in überschüssigem Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad Theophyllin.

```
CH3·N—CO
   OC  C—NH
    |   ||   >CBr
CH3·N—C——N
```

3.7 - Dimethyl - 8 - brom - xanthin, 8 - Brom - theobromin $C_7H_7O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Theobromin, zuletzt bei 150° (E. FISCHER, *A.* **215**, 305). — Krystalle. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser; löslich in konz. Salzsäure, daraus durch Wasser fällbar; leicht löslich in Alkalilaugen, schwer in Ammoniak (F., *A.* **215**, 305). — Geht bei längerem Erhitzen mit 1n-Kalilauge auf dem Wasserbad in 3.7-Dimethyl-harnsäure über (F., *B.* **28**, 2482; *B.* **31**, 3272).

```
    HN—CO
   OC  C—N(CH3)
    |   ||      >CBr
CH3·N—C————N
```

1.3.7 - Trimethyl - 8 - brom - xanthin, 8 - Brom - kaffein $C_8H_9O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Kaffein, zuletzt bei 150° (E. FISCHER, *A.* **215**, 264; vgl. SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 616; MALY, HINTEREGGER, *M.* **3**, 86). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen des Blei- oder Silbersalzes des 8-Brom-guanins mit Methyljodid im Rohr auf 100° (F., REESE, *A.* **221**, 343). Beim Erwärmen von 8-Brom-xanthin mit Methyljodid und 1n-Kalilauge im Rohr auf 80° (F., *B.* **31**, 2563). — Nadeln. F: 206° (F., *A.* **215**, 265). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig (F., *A.* **215**, 265), leicht löslich in Chloroform und Äther (MA., H.); löslich in konz. Salzsäure (F., *A.* **215**, 265). — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130° erhält man 8-Amino-kaffein (F., *A.* **215**, 265). Wird von Alkalilauge leicht verändert (F., *B.* **31**, 3272). Kochen mit Silberoxyd und Wasser bewirkt keine Veränderung, Kochen mit Zinkstaub und Wasser regeneriert Kaffein (MA., H.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 8-Äthoxy-kaffein (F., *A.* **215**, 267). Gibt beim Kochen mit Kaliumcyanid in Alkohol Kaffein-carbonsäure-(8)-amid (GOMBERG, *Am.* **17**, 404). 8-Brom-kaffein liefert beim Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure Diphenyl, Triphenylcarbinol, die Verbindung $C_{20}H_{20}ON_4$ (S. 468) und Spuren von Phenol (SCHULZE, *B.* **40**, 1747). — Salze: GOMBERG, *Am. Soc.* **18**, 370. — $C_8H_9O_2N_4Br + HCl$. — $C_8H_9O_2N_4Br + HCl + 5Br$. Tiefrote Nadeln. F: 157°. — $C_8H_9O_2N_4Br + HCl + 4I$. Braune oder dunkelblaue Krystalle. F: 136°. Wird durch Lösungsmittel leicht zersetzt. — $C_8H_9O_2N_4Br + HBr$. — $C_8H_9O_2N_4Br + HBr + Br$. Gelb. F: 206° (Zers.). — $C_8H_9O_2N_4Br + HBr + 5Br$. Dunkelorangerote Prismen. F: 156°. — $C_8H_9O_2N_4Br + HBr + 5I$. Dunkelbraun, amorph. F: 160°. Wird durch Wasser, Alkohol und Äther zersetzt. — $C_8H_9O_2N_4Br + HI$. — $C_8H_9O_2N_4Br + HI + 5I$. Schwarzes, amorphes Pulver. F: 183°. Unlöslich in Chloroform; wird durch Wasser, Alkohol und Äther zersetzt.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)
    |   ||      >CBr
CH3·N—C————N
```

3.7 - Dimethyl - 1 - äthyl - 8 - brom - xanthin, 1-Äthyl-8-brom-theobromin $C_9H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 8-Brom-theobromins mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *A.* **215**, 306). Bei der Einw. von Brom auf 1-Äthyl-theobromin, zuletzt bei 150° (VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 479). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 171—172° (V. D. SL.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Äthyl-8-äthoxy-theobromin (F.; V. D. SL.).

```
C2H5·N—CO
   OC  C—N(CH3
    |   ||      >CBr
CH3·N—C————N
```

1.3 - Dimethyl - 7 - äthyl - 8 - brom - xanthin, 7-Äthyl-8-brom-theophyllin $C_9H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 7-Äthyl-theophyllin, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHWABE, *Ar.* **245**, 319). — Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 170°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 7-Äthyl-8-äthoxy-theophyllin.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(C2H5)
    |   ||      >CBr
CH3·N—C————N
```

3.7 - Dimethyl - 8 - nitro - xanthin, 8 - Nitro - theobromin $C_7H_7O_4N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von Theobromin mit Salpetersäure in gelinder Wärme (BRUNNER, LEINS, *B.* **30**, 2585). — Hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Färbt sich, längere Zeit auf 100° erhitzt, dunkel. Schmilzt oberhalb 270°. Sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, kaltem Wasser und Alkohol.

```
    HN—CO
   OC  C—N(CH3)
    |   ||      >C·NO2
CH3·N—C————N
```

1.3.7 - Trimethyl - 8 - nitro - xanthin, 8 - Nitro - kaffein $C_8H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Abdampfen von Kaffein mit konz. Salpetersäure und nachfolgenden Erhitzen des Rückstandes auf dem Sandbad (SCHULTZEN, *Z.* **1867**, 616). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser Ammoniak und 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (BILTZ, NACHTWEY, *J. pr.* [2] **145** [1936], 84; vgl. BRUNNER, LEINS, *B.* **30**, 2586).

```
CH3·N—CO
    |    |
   OC   C—N(CH3)
    |    ||       >C·NO2
CH3·N—C———N
```

1.3.7-Trimethyl-8-azido-xanthin, 8-Azido-kaffein $C_8H_9O_2N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 8-Hydrazino-kaffein mit Natriumnitrit (CRAMER, *B.* **27**, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser.

```
CH3·N—CO
    |    |
   OC   C—N(CH3)
    |    ||       >C·N3
CH3·N—C———N
```

C. Schwefelanaloga des Xanthins.

6 - Oxo - 2 - thion - tetrahydropurin bezw. **6-Oxy-2-mercapto-purin (2-Mercapto-hypoxanthin)** $C_5H_4ON_4S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **2 -Thio - xanthin.**

```
    HN—CO                  N=C·OH
     |   |                 |   |
I.  SC   C—NH        II. HS·C  C—NH
     |   ||    >CH         ||  ||    >CH
    HN—C———N               N—C———N
```

B. Die Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des 4-Amino-5-formamino-2-thio-uracils (Bd. XXV, S. 486) auf 250—255° (TRAUBE, *A.* **331**, 77). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad Hypoxanthin (S. 416).

6 - Imino - 2 - thion-tetrahydropurin bezw. **6 - Amino - 2 - mercapto - purin (2 - Mercapto-adenin)** $C_5H_5N_5S$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Die Kaliumverbindung entsteht beim Erhitzen der Kaliumverbindung des 4.6-Diamino-5-formamino-thiopyrimidons-(2) (Bd. XXV, S. 487) auf 230° (TRAUBE, *A.* **331**, 84). — Gelbliche Krystallkrusten. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, kochendem Eisessig und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in kalten Alkalilaugen, löslich in der Wärme in Ammoniak und Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure Hypoxanthin, mit Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure Adenin. — Sulfat. Krystallinischer Niederschlag.

```
     HN—C:NH               N=C·NH2
      |   |                |   |
III. SC   C—NH       IV. HS·C  C—NH
      |   ||    >CH        ||  ||    >CH
     HN—C———N              N—C———N
```

3 - Methyl - 2 - thio - xanthin $C_6H_6ON_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz des 3-Methyl-4-amino-5-formamino-2-thio-uracils (Bd. XXV, S. 487) auf 250° (TRAUBE, WINTER, *Ar.* **244**, 18). — Mikroskopische Krystalle (durch Fällen aus alkal. Lösung), Blätter (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser; sehr schwer löslich in siedenden verdünnten Säuren, leicht in Alkalien. — Geht beim Erwärmen mit 25%iger Salpetersäure in 3-Methyl-hypoxanthin über.

```
    HN—CO
     |   |
    SC   C—NH
     |   ||    >CH
CH3·N—C———N
```

7 - Methyl - 6-thio - xanthin, 6 - Thio - heteroxanthin $C_6H_6ON_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim kurzen Erwärmen von 7-Methyl-2-äthoxy-6-mercapto-purin mit Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **31**, 439). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 343° (korr.) unter Gasentwicklung. 1 Tl. löst sich in etwa 450 Tln. siedendem Wasser; löslich in warmer verdünnter Salzsäure.

```
HN—CS
 |   |
OC   C—N(CH3)
 |   ||       >CH
HN—C———N
```

7 - Methyl - dithioxanthin, Dithioheteroxanthin $C_6H_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 7-Methyl-2.6-dichlor-purin mit Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **31**, 440; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 958; *Frdl.* **5**, 860). — Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). Färbt sich gegen 360° braun und zersetzt sich bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

```
HN—CS
 |   |
SC   C—N(CH3)
 |   ||       >CH
HN—C———N
```

3. *2.8 - Dioxo - 2.3.8.9 - tetrahydropurin* bezw. *2.8-Dioxy-purin* $C_5H_4O_2N_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen.

```
    N=CH                    N=CH
    |   |                   |   |
V. OC   C—NH         VI. HO·C   C—NH
    |   ||    >CO           ||  ||    >C·OH
   HN—C—NH                  N—C———N
```

3-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 3-Methyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin (S. 478) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2736; *C.* **1899** II, 423). — Prismen oder Blättchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. 1 Tl. löst sich in ca. 35—40 Tln. Wasser;

```
     N=CH
     |   |
    OC   C—NH
     |   ||    >CO
CH3·N—C—NH
```

leicht löslich in verd. Säuren, verd. Alkalilaugen und überschüssigem Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge 3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (s. u.).

3.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Reduktion von 3.7-Dimethyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. Fischer, *B.* **28**, 2487; **32**, 474). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 360—370° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkalilaugen und verd. Säuren (F., *B.* **28**, 2487). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° 3.7.9-Trimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (s. u.) (F., *B.* **30**, 1853). — $C_7H_8O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (F., *B.* **28**, 2487). Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., *B.* **28**, 2487).

N=CH
OC C—N(CH₃)
CH₃·N—C——NH >CO

3.7.9 - Trimethyl - 2.8 - dioxo - tetrahydropurin $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2737; *C.* **1899** II, 423). Aus 3.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° (F., *B.* **30**, 1853; **32**, 474). — Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (korr.) (F., *B.* **30**, 1853). Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Chloroform (F., *B.* **30**, 1853). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 233—235° (Zers.) (F., *B.* **30**, 1853).

N=CH
OC C—N(CH₃)
CH₃·N—C—N(CH₃) >CO

6 - Chlor - 8 - oxo - 2 - imino - tetrahydropurin (6-Chlor - 8 - oxy-2-amino-purin) $C_5H_4ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 6.8-Dioxy-2-amino-purin (S. 523) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (E. Fischer, *B.* **31**, 2620). — Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol; löslich in siedendem, sehr verdünntem Ammoniak und warmen verdünnten Mineralsäuren. — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—130° in 6.8-Dioxy-2-amino-purin über. Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr bei 100° entsteht 6-Jod-8-oxy-2-amino-purin (S. 479).

N=CCl
HN:C C—NH
HN—C—NH >CO

3 - Methyl - 6 - chlor - 2.8 - dioxo - tetrahydropurin $C_6H_5O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von „ζ-Methyl-harnsäure" (s. bei 3-Methyl-harnsäure, S. 525) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130—135° (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2733). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. 1 Tl. löst sich in 105—110 Tln. siedendem Wasser; schwer löslich in Aceton, Chloroform und Essigester. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, wird nach dem Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad 3-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (S. 477). Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht 3-Methyl-harnsäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 135—140° erhält man 3-Methyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin. Lagert sich beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—145° in 3 - Methyl - 8 - chlor - 2.6 - dioxo-tetrahydropurin um. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge auf dem Wasserbad 1.3.7 - Trimethyl - harnsäure (S. 529). — Ammoniumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser).

N=CCl
OC C—NH
CH₃·N—C—NH >CO

3.7 - Dimethyl - 6 - chlor - 2.8 - dioxo - tetrahydropurin $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 3.7-Dimethyl-harnsäure mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 140—145° (E. Fischer, *B.* **28**, 2486; **30**, 1851). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 290° (korr.) (F., *B.* **28**, 2487). — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad entsteht 3.7-Dimethyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin (F., *B.* **28**, 2487). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 170° 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin (S. 356) (F., *B.* **28**, 2488). Gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Ammoniak im Rohr auf 130° 3.7-Dimethyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin (F., *B.* **30**, 1840).

N=CCl
OC C—N(CH₃)
CH₃·N—C——NH >CO

9-Phenyl-6-chlor-8-oxo-2-imino-tetrahydropurin (9-Phenyl-6-chlor-8-oxy-2-amino-purin) $C_{11}H_8ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 9-Phenyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin bei längerem Schütteln von 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 145° (Fourneau, *B.* **34**, 117). — Zersetzt sich gegen 350°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Salzsäure und alkoh. Ammoniak. — Bariumsalz. Nadeln.

N=CCl
HN:C C——NH
HN—C—N(C₆H₅) >CO

6-Jod-8-oxo-2-imino-tetrahydropurin (6-Jod-8-oxy-2-amino-purin) $C_5H_4ON_5I$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von 6-Chlor-8-oxy-2-amino-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **31**, 2621). — Körniges Pulver (aus verd. Ammoniak). Sehr schwer löslich.

```
      N=CI
HN:C  C—NH
   |  ||    >CO
  HN—C—NH
```

4. ***6.8-Dioxo-1.6.8.9-tetrahydro-purin*** bezw. ***6.8-Dioxy-purin*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 8-Oxy-6-amino-purin (s. u.) und Natriumnitrit in 15%iger Salzsäure bei 40—45° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2218; **32**, 473). — Blättchen mit 1 H_2O (aus salzsäurehaltigem Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 150° ab. Zersetzt sich oberhalb 400°, ohne zu schmelzen (F., *B.* **30**, 2219). 1 Tl. löst sich in ca. 270 Tln. heißem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (F., *B.* **30**, 2219). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr auf 100° 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin (s. u.) (F., *B.* **30**, 2219). — Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2555. — Bariumsalz. Nadeln (F., *B.* **30**, 2219).

```
     HN—CO                      N=C·OH
I.   HC  C—NH           II.  HC  C—NH
     ||  ||    >CO           ||  ||    >C·OH
     N—C—NH                  N—C——N
```

8-Oxo-6-imino-tetrahydropurin bezw. **8-Oxy-6-amino-purin** $C_5H_5ON_5$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von 2-Chlor-8-oxy-6-amino-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, ACH, *B.* **30**, 2215). — Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in etwa 500 Tln. kochendem Wasser. Reduziert überschüssige ammoniakalische Silber-Lösung leicht. — Hydrojodid. Prismen. — $2C_5H_5ON_5 + H_2SO_4$. Platten.

```
      HN—C:NH                    N=C·NH2
III.  HC  C—NH           IV.  HC  C—NH
      ||  ||    >CO           ||  ||    >C·OH
      N—C—NH                  N—C——N
```

7-Methyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin (7-Methyl-6.8-dioxy-purin) $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Schütteln von 7-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 20—25° (E. FISCHER, *B.* **30**, 1850). — Säulen oder Platten (aus salzsäurehaltigem Wasser). Bräunt sich bei 400°. Sublimiert teilweise bei raschem Erhitzen. 1 Tl. löst sich in etwa 80 Tln. siedendem Wasser, in 50 Tln. siedendem Eisessig und in 1500 Tln. heißem Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Liefert beim Schütteln mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 100° 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin. — Hydrochlorid. Nadeln. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

```
HN—CO
HC  C—N(CH3)
||  ||       >CO
N—C———NH
```

9-Methyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin (9-Methyl-6.8-dioxy-purin) $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von 9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxy-purin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei ca. 60° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 253). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Bräunt sich gegen 390°. Beim Erhitzen über freier Flamme teilweise sublimierbar. Löslich in 180—200 Tln. siedendem Wasser Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalilauge und Ammoniak. Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser zerlegt. — Natriumsalz. Nadeln. Unlöslich in konz. Natronlauge. — Silbersalz. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in überschüssigem Ammoniak.

```
HN—CO
HC  C———NH
||  ||      >CO
N—C—N(CH3)
```

1.9-Dimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1.9-Dimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 258). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 360—362° (korr.). Löslich in weniger als 80 Tln. siedendem Wasser, etwas schwerer in Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak. — Natriumsalz. Nadeln. Unlöslich in konz. Natronlauge. — Silbersalz. Nadeln. Leicht löslich in Ammoniak.

```
CH3·N—CO
    HC  C———NH
    ||  ||      >CO
    N—C—N(CH3)
```

7.9-Dimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 7.9-Dimethyl-6(oder 2)-chlor-2(oder 6)-äthoxy-8-oxo-dihydropurin (S. 547) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (E. FISCHER, *B.* **17**, 336; **32**, 474). — Krystalle (aus Wasser). — Gibt mit Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 100° 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin (F., *B.* **30**, 1852). — Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2557.

```
HN—CO
HC  C—N(CH3)
||  ||       >CO
N—C—N(CH3)
```

1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Dioxy-purin (E. FISCHER, ACH, *B.* **30**, 2219), 7-Methyl-6.8-dioxy-purin oder 7.9-Dimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin (F., *B.* **30**, 1852) und Methyljodid in 1n-Kalilauge

```
CH3·N—CO
    HC  C—N(CH3)
    ||  ||       >CO
    N—C—N(CH3)
```

im Rohr bei 100°. Beim Erwärmen von 1.7.9-Trimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (F., A., *B.* **32**, 255). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 235—236° (korr.) (F., *B.* **30**, 1852). Leicht löslich in heißem Chloroform und Wasser, schwer in heißem Alkohol (F., *B.* **30**, 1852). — Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2557. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen oder Nadeln mit ca. 2 H_2O (aus verd. Salzsäure) (F., *B.* **30**, 1852). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

2-Chlor-8-oxo-6-imino-tetrahydropurin (2-Chlor-8-oxy-6-amino-purin) $C_5H_4ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 2.6-Dichlor-8-oxy-purin mit alkoh. Ammoniak auf 150° (E. FISCHER, ACH, *B.* **30**, 2214; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 834). — Nadeln. Verkohlt oberhalb 360°, ohne zu schmelzen (F., A.; B. & S.). Sehr schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser, leicht in sehr verd. Natronlauge (F., A.; B. & S.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) (F., A.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad entsteht 8-Oxy-6-amino-purin (F., A.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid bei 60° Adenin (F., *B.* **31**, 105). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120° 2.8-Dioxy-6-amino-purin (F., *B.* **30**, 2243; B. & S.). — Die Salze mit Säuren werden durch Wasser hydrolysiert (B. & S.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich (F., A.; B. & S.). — Sulfat. Nadeln (F., A.). — Bariumsalz. Nadeln (F., A.; B. & S.).

```
HN—C:NH
ClC  C—NH\
 ‖   ‖     >CO
 N—C—NH/
```

9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin (9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxy-purin) $C_6H_5O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure bei 50—60° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 251). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Essigsäure). Gibt das Krystallwasser bei längerem Erhitzen auf 150—160° ab. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 320° (korr.) unter Aufschäumen. Löslich in ca. 250 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in heißer verdünnter Alkalilauge, leicht in rauchender Salzsäure und konz. Schwefelsäure. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstört. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei ca. 60° 9-Methyl-6.8-dioxy-purin. Liefert bei längerem Erhitzen mit 18%igem Ammoniak im Rohr auf 150° (nicht näher beschriebenes) 9-Methyl-6.8-dioxy-2-amino-purin(?). — Gibt die Murexid-Reaktion. — Natriumsalz. Nadeln. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser).

```
HN—CO
ClC  C——NH\
 ‖   ‖      >CO
 N—C—N(CH3)/
```

7-Methyl-2-chlor-8-oxo-6-imino-tetrahydropurin (7-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin) $C_6H_6ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 145—150° (E. FISCHER, *B.* **31**, 109; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99569; *C.* **1899** I, 462; *Frdl.* **5**, 849). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Ist teilweise sublimierbar und verkohlt bei höherer Temperatur (F., *B.* **31**, 110; B. & S.). 1 Tl. löst sich in ca. 1400 Tln. siedendem Wasser, ca. 1000 Tln. siedendem Alkohol und ca. 100 Tln. siedender 14%iger Salzsäure; sehr leicht löslich in warmer verdünnter Natronlauge, ziemlich leicht in starkem Ammoniak (F., *B.* **31**, 110). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—145° entsteht 7-Methyl-2.8-dichlor-6-amino-purin (F., *B.* **31**, 111; B. & S.). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° 7-Methyl-2.8-dioxy-6-amino-purin (F., *B.* **31**, 115).

```
HN—C:NH
ClC  C—N(CH3)\
 ‖   ‖        >CO
 N—C———NH/
```

9-Methyl-2-chlor-8-oxo-6-imino-tetrahydropurin (9-Methyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin) $C_6H_6ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140—150° (E. FISCHER, *B.* **31**, 107). — Nadeln (aus Ammoniak). Ist teilweise sublimierbar; färbt sich von 360° an braun und verkohlt bei höherer Temperatur (F.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr leicht in verd. Alkalilaugen (F.). — Gibt mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure bei 50—60° 9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxy-purin (F., ACH, *B.* **32**, 251). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° 9-Methyl-2.8-dichlor-6-amino-purin (F.).

```
HN—C:NH
ClC  C——NH\
 ‖   ‖      >CO
 N—C—N(CH3)/
```

1.9-Dimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf 9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxy-purin in verd. Kalilauge, Erhitzen des entstandenen Kaliumsalzes des (nicht näher

```
CH3·N—CO
ClC  C——NH\
 ‖   ‖      >CO
 N—C—N(CH3)/
```

beschriebenen) 9-Methyl-7-oxymethyl-2-chlor-6.8-dioxy-purins mit Methyljodid in Wasser im Rohr auf 80—90° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überhitztem Wasserdampf (E. FISCHER, ACH, *B.* 32, 257). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: ca. 291° (korr.; Aufschäumen). Leicht löslich in verd. Alkalilauge und Ammoniak. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid 1.9-Dimethyl-6.8-dioxotetrahydropurin. Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° entsteht 1.9-Dimethyl-harnsäure. — Natriumsalz. Nadeln. — Silbersalz. Nadeln.

7.9-Dimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_7H_7O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Schütteln von 9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxy-purin mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (E. FISCHER, ACH, *B.* 32, 254). Aus 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (S. 432) beim Kochen mit 1n-Kalilauge (F., A.). — Krystalle (aus Eisessig). Bräunt sich gegen 300° und schmilzt, rasch erhitzt, gegen 312° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, viel schwerer in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125° 7.9-Dimethyl-harnsäure. — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kalter Natronlauge.

HN—CO
ClC C—N(CH₃)
N—C—N(CH₃) >CO

1.7.9-Trimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_8H_9O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Schütteln von 9-Methyl-2-chlor-6.8-dioxy-purin mit $2^1/_2$ Mol Methyljodid in 1n-Kalilauge im Rohr bei 80—90° (E. FISCHER, ACH, *B.* 32, 254). — Nadeln (aus Wasser). F: 258—259° (korr.). Löslich in ca. 110 Tln. Wasser, leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwerer in siedendem Aceton und Benzol; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure auf 115° entsteht 1.7.9-Trimethyl-harnsäure.

CH_3·N—CO
ClC C—N(CH₃)
N—C—N(CH₃) >CO

9-Phenyl-2-chlor-8-oxo-6-imino-tetrahydropurin (9-Phenyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin) $C_{11}H_8ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 9-Phenyl-6-chlor-8-oxy-2-amino-purin (S. 478) bei längerem Schütteln von 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 145° (FOURNEAU, *B.* 34, 116). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 345°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißer 20%iger Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125° 9-Phenyl-2.8-dioxy-6-amino-purin (S. 533). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° entsteht 9-Phenyl-2.8-dichlor-6-amino-purin (S. 428).

HN—C:NH
ClC C——NH
N—C—N(C₆H₅) >CO

9-Phenyl-2-chlor-6.8-diimino-tetrahydropurin (9-Phenyl-2-chlor-6.8-diamino-purin) (?) $C_{11}H_9N_6Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben 9-Phenyl-2.8-dichlor-6-amino-purin und 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-amino-purin beim Schütteln von 9-Phenyl-2.6.8-trichlor-purin mit alkoh. Ammoniak bei 60° (FOURNEAU, *B.* 34, 114). — Prismen (aus Essigester). Zersetzt sich gegen 290°.

HN—C:NH
ClC C——NH
N—C—N(C₆H₅) >C:NH (?)

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_6O_2N_4$.

1. *5.5'-Dioxo-dipyrazolinyl-(3.3')* $C_6H_6O_2N_4$ = H_2C——C—C——CH_2 / OC·NH·N N·NH·CO.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-dipyrazolinyl-(3.3') $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = H_2C——C—C——CH_2 / OC·N(C_6H_5)·N N·N(C_6H_5)·CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Ketipinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 384) beim Kochen mit Eisessig (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* 28, 68). — F: 275° (Zers.).

2. *2.8-Dioxo-6-methyl-2.3.8.9-tetrahydro-purin (2.8-Dioxy-6-methyl-purin)* $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxo-5.6-diimino-4-methyl-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 479) beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170—180° (JOHNS, *Am.* 41, 63). — Schmilzt nicht bis 345°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Eisessig; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkali.

N=C·CH₃
OC C—NH
HN—C—NH >CO

2-Oxo-8-thion-6-methyl-tetrahydropurin (2-Oxy-8-mercapto-6-methyl-purin) $C_6H_6ON_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Oxo-5.6-diimino-4-methyl-hexahydropyrimidin (Bd. XXIV, S. 479) beim Erhitzen mit Thioharnstoff auf 180—190° (JOHNS,

N=C·CH₃
OC C—NH
HN—C—NH >CS

Am. **41**, 63). — Krystalle. Schmilzt nicht bis 345°. Fast unlöslich in siedendem Wasser und siedendem Eisessig, unlöslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen und Mineralsäuren.

3. ***2.6 - Dioxo - 8 - methyl - 1.2.3.6 - tetrahydro - purin (2.6-Dioxy-8-methyl-purin), 8-Methyl-xanthin*** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Harnsäure und Essigsäureanhydrid bei 80-stdg. Erhitzen unter Rückfluß; die Reaktion verläuft rascher beim Erhitzen im Autoklaven auf 180—185° oder beim Kochen in Gegenwart von Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin (Boehringer & Söhne, D. R. P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1183). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Bräunt sich von 380° an und zersetzt sich oberhalb 400°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in 3300 Tln. siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, ziemlich leicht in warmen verdünnten Mineralsäuren. — Gibt bei Einw. von Chlorwasser Murexid (Bd. XXV, S. 499). Beim Eindampfen mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht ein gelblicher Rückstand, der sich in warmer Kalilauge mit orangeroter Farbe löst. Das Dikaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in äther. Lösung auf 120—123° 8-Methyl-theobromin (s. u.) (B. & S., D. R. P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1187). Erhitzt man eine alkal. Lösung von 8-Methyl-xanthin mehrere Stunden mit Methylchlorid im Autoklaven auf 80°, so entsteht 8-Methyl-kaffein (s. u.) (B. & S., D. R. P. 128212). Liefert ein in Nadeln krystallisierendes Monokaliumsalz und ein Dikaliumsalz (B. & S., D. R. P. 121224, 128212). — Hydrochlorid. Prismen. Gibt beim Behandeln mit Wasser den Chlorwasserstoff wieder ab (B. & S., D. R. P. 121224). — Silbersalz. *B.* Aus 8-Methyl-xanthin beim Versetzen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat (B. & S., D. R. P. 121224). Gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen beständig ist.

```
HN—CO
|   |
OC  C—NH
|   ||    >C·CH3
HN—C——N
```

3.8-Dimethyl-xanthin $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-harnsäure beim 40-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (Boehringer & Söhne, D. R. P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1184). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Färbt sich von 320° ab bräunlich und schmilzt gegen 350° (Zers.). Löslich in 75 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak sowie in verd. Mineralsäuren. — Aus der Lösung in verd. Salpetersäure fällt Silbernitrat ein in Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, aus der ammoniakalischen Lösung ein gelatinöses, beim Kochen beständiges Silbersalz.

```
     HN—CO
     |   |
     OC  C—NH
     |   ||    >C·CH3
CH3·N—C——N
```

1.3.8-Trimethyl-xanthin, 8-Methyl-theophyllin $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-harnsäure beim 20-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (Boehringer & Söhne, D. R. P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1184). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 325°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne Zersetzung. Löslich in ca. 40 Tln. siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, etwas löslich in siedendem Chloroform. Leicht löslich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen sowie in verd. Mineralsäuren. — Die Lösung in verd. Salpetersäure gibt mit Silbernitrat ein in Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, die ammoniakalische Lösung ein in Ammoniak sehr schwer lösliches, beim Kochen beständiges, gelatinöses Silbersalz.

```
CH3·N—CO
     |   |
     OC  C—NH
     |   ||    >C·CH3
CH3·N—C——N
```

3.7.8-Trimethyl-xanthin, 8-Methyl-theobromin $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Dikaliumsalz des 8-Methyl-xanthins bei 60-stdg. Erhitzen mit Methyljodid in äther. Lösung auf 120—123° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1187). — Nadeln (aus Wasser) oder Prismen (aus Alkohol). F: 302—303°. Sublimierbar. Löslich in 18 Tln. siedendem Wasser, mäßig löslich in siedendem Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak sowie in verd. Mineralsäuren. — Liefert mit in Phosphoroxychlorid gelöstem Chlor 8-Trichlormethyl-theobromin (B. & S., D. R. P. 146714; *C.* **1903** II, 1484; *Frdl.* **7**, 671). Die salpetersaure Lösung gibt mit Silbernitrat-Lösung ein in Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, die ammoniakalische Lösung ein gallertartiges, beim Kochen beständiges Silbersalz (B. & S., D. R. P. 128212).

```
     HN—CO
     |   |
     OC  C—N(CH3)
     |   ||        >C·CH3
CH3·N—C————N
```

1.3.7.8 - Tetramethyl - xanthin, 8 - Methyl - kaffein $C_9H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Methyl-xanthin bezw. 3.8-Dimethyl-xanthin oder 1.3.8-Trimethyl-xanthin und Methylchlorid bezw. Methyljodid in alkal. Lösung bei mehrstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 80° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1187). — Nadeln (aus Wasser). F: 207—208,5°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol. Löst sich in 1,6 Tln. siedendem Wasser. — Gibt bei der Chlorierung je nach der angewandten Chlormenge 8-Chlormethyl-kaffein, 8-Dichlormethyl-kaffein, 8-Trichlormethyl-

```
CH3·N—CO
     |   |
     OC  C—N(CH3)
     |   ||        >C·CH3
CH3·N—C————N
```

kaffein oder $7^1.8^1.8^1.8^1$-Tetrachlor-8-methyl-kaffein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 146714, 146715; *C.* **1903** II, 1484, 1485; *Frdl.* **7**, 670, 672). Eine benzolische Lösung von 8-Methyl-kaffein gibt beim Kochen mit äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung die Verbindung $C_{21}H_{22}ON_4$ (s. u.) und durch Kaliumwismutjodid fällbare, nicht näher untersuchte Produkte (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1749). — Physiologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2556.

Verbindung $C_{21}H_{22}ON_4$. *B.* Beim Kochen einer benzolischen Lösung von 8-Methyl-kaffein mit äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1749). — Nadeln mit 1,5 (?) H_2O (aus verd. Alkohol), lösungsmittelfreie Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 224—225°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen verschwindet. — $C_{21}H_{22}ON_4 + HCl$. Nadeln. Wird beim Erhitzen von 245° an dunkel und zersetzt sich bei 262—263° unter Aufschäumen. Zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung der freien Base. — $2C_{21}H_{22}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Färbt sich von 220° an dunkel und schmilzt unter Aufschäumen bei 234°.

1.3.7-Triäthyl-8-methyl-xanthin $C_{12}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Methyl-xanthin und Äthyljodid in 2 n-Natronlauge beim Erhitzen im Rohr auf 80° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1188). — Prismen (aus Wasser). Sintert von 128° ab und schmilzt bei 132—133°. Sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt in Nadeln.

```
C2H5·N—CO
    OC  C—N(C2H5)
     |  ||        >C·CH3
C2H5·N—C———————N
```

7-Benzyl-1.3.8-trimethyl-xanthin $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3.8-Trimethyl-xanthin beim Kochen mit Benzylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1187). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159—160,5°.

```
CH3·N—CO
  OC  C—N(CH2·C6H5)
   |  ||           >C·CH3
CH3·N—C——————————N
```

1.3.7-Trimethyl-8-chlormethyl-xanthin, 8-Chlormethyl-kaffein $C_9H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in eine siedende Lösung von salzsaurem 8-Methyl-kaffein in Chloroform (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 146714; *C.* **1903** II, 1484; *Frdl.* **7**, 671). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 208—210°. Leicht löslich in heißem Chloroform und Essigester, löslich in Alkohol.

```
CH3·N—CO
  OC  C—N(CH3)
   |  ||      >C·CH2Cl
CH3·N—C—————N
```

1.3.7-Trimethyl-8-dichlormethyl-xanthin, 8-Dichlormethyl-kaffein $C_9H_{10}O_2N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol Chlor in eine Lösung von 8-Methyl-kaffein in Chloroform bei Zimmertemperatur (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 146714; *C.* **1903** II, 1484; *Frdl.* **7**, 670). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230° bis 232°. Löslich in Chloroform, schwerer löslich in Alkohol.

```
CH3·N—CO
  OC  C—N(CH3)
   |  ||      >C·CHCl2
CH3·N—C—————N
```

3-Methyl-8-trichlormethyl-xanthin $C_7H_5O_2N_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3.8-Dimethyl-xanthin durch Einw. von Chlor (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). — Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. — Bei kurzem Kochen mit Wasser erhält man 3-Methyl-xanthin-carbonsäure-(8) (S. 574).

```
    HN—CO
  OC  C—NH
   |  ||   >C·CCl3
CH3·N—C——N
```

3.7-Dimethyl-8-trichlormethyl-xanthin, 8-Trichlormethyl-theobromin $C_8H_7O_2N_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 8-Methyl-theobromin durch Einw. von in Phosphoroxychlorid gelöstem Chlor (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 146714; *C.* **1903** II, 1484; *Frdl.* **7**, 670). — Essigesterhaltige Prismen (aus Essigester). F: 211—212°. — Gibt beim Kochen mit Alkohol Theobromin-carbonsäure-(8)-äthylester (B. & S., D.R.P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd Theobromin (B. & S., D.R.P. 151133; *C.* **1904** I, 1430; *Frdl.* **7**, 672).

```
    HN—CO
  OC  C—N(CH3)
   |  ||      >C·CCl3
CH3·N—C—————N
```

1.3.7-Trimethyl-8-trichlormethyl-xanthin, 8-Trichlormethyl-kaffein $C_9H_9O_2N_4Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 3 Mol Chlor oder von ca. 4 Mol Sulfurylchlorid auf eine Lösung von 8-Methyl-kaffein in Chloroform (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 146714; *C.* **1903** II, 1484; *Frdl.* **7**, 670). — Nadeln (aus Essigester). F: 182—184°. — Bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig oder beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150—180° erhält man Kaffein (B. & S., D.R.P. 151133; *C.* **1904** I, 1430; *Frdl.* **7**, 673); beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kaliumacetat-Lösung oder mit wäßr. Natriumbutyrat-Lösung entsteht Kaffein-carbonsäure-(8) (B. & S., D.R.P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674).

```
CH3·N—CO
  OC  C—N(CH3)
   |  ||      >C·CCl3
CH3·N—C—————N
```

1.3-Dimethyl-7-chlormethyl-8-trichlormethyl-xanthin, $7^1.8^1.8^1$-Tetrachlor-8-methyl-kaffein $C_9H_8O_2N_4Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von überschüssigem Chlor oder von Sulfurylchlorid in Gegenwart von wenig Jod auf eine erwärmte Lösung von 8-Methyl-kaffein in Nitrobenzol (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 146715; *C.* **1903** II, 1485; *Frdl.* 7, 672). — Prismen (aus Alkohol). F: 204—205°. — Bei längerem Kochen mit Wasser entstehen Theophyllin, Kohlendioxyd und Formaldehyd (B. & S., D.R.P. 151133; *C.* **1904** I, 1430; *Frdl.* **7**, 672).

CH₃·N—CO / OC C—N(CH₂Cl)>C·CCl₃ / CH₃·N—C———N//

4. **2.6-Dioxo-8-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin (2.6-Dioxy-8-äthyl-purin), 8-Äthyl-xanthin** $C_7H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Harnsäure und Propionsäureanhydrid bei 20-stündigem Kochen in Gegenwart von Pyridin (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 121224; *C.* **1901** II, 72; *Frdl.* **6**, 1184). — Tafeln (aus Wasser). Färbt sich von 350° an braun und zersetzt sich gegen 390° unter Aufschäumen. Löslich in 850—900 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak sowie beim Erwärmen in verd. Säuren. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat ein gelatinöses, in überschüssigem Ammoniak schwer lösliches, beim Kochen beständiges Silbersalz; die salpetersaure Lösung gibt mit Silbernitrat ein in Nadeln krystallisierendes Doppelsalz.

HN—CO / OC C—NH>C·C₂H₅ / HN—C——N//

1.3.7-Trimethyl-8-äthyl-xanthin, 8-Äthyl-kaffein $C_{10}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Methylierung von 8-Äthyl-xanthin (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1187). — Nadeln. F: 186—187,5°.

CH₃·N—CO / OC C—N(CH₃)>C·C₂H₅ / CH₃·N—C———N//

3.7.8-Triäthyl-xanthin $C_{11}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Äthylierung von 8-Äthyl-xanthin (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 128212; *C.* **1902** I, 549; *Frdl.* **6**, 1187). — Tafeln (aus Wasser). F: 210—212°.

HN—CO / OC C—N(C₂H₅)>C·C₂H₅ / C₂H₅·N—C———N//

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2N_4$.

1. *5.5'-Dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4')* $C_8H_{10}O_2N_4$ =
CH₃·C——CH—HC——C·CH₃ / N·NH·CO OC·NH·N bezw. desmotrope Formen.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „Bis-phenylmethylpyrazolon" $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = CH₃·C———CH—HC———C·CH₃ / N·N(C₆H₅)·CO OC·N(C₆H₅)·N bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Phenylhydrazin auf β-Butyryloxy-crotonsäure-methylester (Bd. III, S. 372) (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1053), auf β-Chlor-crotonsäure-äthylester (Bd. II, S. 416) oder β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester (Bd. II, S. 417) (AUTENRIETH, *B.* **29**, 1653, 1655, 1658). Beim Erhitzen von Acetessigester mit 2,5—3,5 Mol Phenylhydrazin (KNORR, *A.* **238**, 169; BUCHKA, SPRAGUE, *B.* **22**, 2547 Anm. 2; MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 58). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Acetylmalonsäuredimethylester auf dem Dampfbad (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 185). Beim Erhitzen gleicher Teile Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin auf 180° (KN., BÜLOW, *B.* 17, 2058, 2059; KN., *A.* **238**, 168). Neben anderen Produkten aus festem Thiacetessigester (Bd. III, S. 870) durch Einw. von Phenylhydrazin (SPRAGUE, *Soc.* **59**, 332, 339). Bis-phenylmethylpyrazolon entsteht auch aus Bis-[α-benzoyloxy-äthyliden]-bernsteinsäurediäthylester (Bd. IX, S. 171) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1996). Aus Diacetbernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon beim Erhitzen mit Toluol auf 180° (KN., BÜ., *B.* 17, 2059; KN., *A.* **238**, 168). Bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium-Lösung auf β-Benzolazo-crotonsäureäthylester (BENDER, *B.* **20**, 2749; NEF, *A.* **266**, 75). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 20) beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin (KN., *B.* **16**, 2598; **17**, 2035, 2044; *A.* **238**, **155**, **168**) oder bei der elektrolytischen Oxydation in alkoh. Lösung (WEEMS, *Am.* **16**, **584**). Entsteht auch aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) bei Einw. von Jod (KN., *A.* **238**, 155, 168). Bei Einw. von Isocarbopyrotritarsäure-äthylester (Bd. XVIII, S. **465**) in Alkohol auf Phenylhydrazin in Essigsäure (KN., *B.* **22**, 160). Aus Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-disulfid (Bd. XXV, S. 3) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder beim Kochen mit Anilin (SPR., *Soc.* **59**, 339). Bei der Reduktion von Pyrazolblau (S. **493**) mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam oder Phenylhydrazin sowie bei längerem Kochen von Pyrazolblau mit Alkohol oder Alkalilauge (KN., *A.* **238**, 173; vgl. *B.* **17**, 2035). — Rautenförmige Krystalle, die sich bei 250—260° bräunen und oberhalb des Siedepunkts der Schwefelsäure zersetzen (KN., *B.* **16**, 2599; *A.* **238**, 169). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln;

leicht löslich in Natronlauge sowie in Mineralsäuren, unlöslich in Ammoniak und Essigsäure (Kn., *B.* **16**, 2599; **17**, 2045). — Wird von Salpetersäure, salpetriger Säure, Ferrichlorid, Chromsäure, Bromwasser und anderen Oxydationsmitteln zu Pyrazolblau (S. 493) oxydiert (Kn., *B.* **17**, 2046; *A.* **238**, 170). Beim Versetzen von in Schwefelkohlenstoff suspendiertem Bis-phenylmethylpyrazolon mit 1 Mol Brom entsteht die Verbindung $C_{20}H_{21}O_4N_4Br$ [Nadeln; F: 217° (Zers.)], die bei Einw. von Bromwasser in Pyrazolblau übergeht (Ben., *B.* **20**, 2749). Wird durch längeres Erhitzen mit Phosphortribromid und rotem Phosphor auf 220—225° zu 1.1′-Diphenyl-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 360) reduziert (Stoermer, Martinsen, *A.* **352**, 338); beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—150° entstehen 1.1′-Diphenyl-5.5′-dichlor-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 360) und 1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-3.3′-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 435) (Mi., Ra., Schm., *A.* **354**, 59). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure erhält man [Bis-phenylmethylpyrazolon]-disulfonsäure (Möllenhoff, *B.* **25**, 1949; vgl. Kn., *A.* **238**, 170). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100—120° bezw. beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung Bisantipyrin (S. 486) bezw. Bisantipyrin und 1.1′-Diphenyl-5.5′-dimethoxy-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 399) (Kn., *B.* **17**, 2045; **28**, 714; *A.* **238**, 169, 210). — Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser in die Komponenten gespalten (Kn., *B.* **17**, 2045). Gibt ein tiefblaues Kupfersalz, ein braunrotes Uransalz und ein blaugrünes Kobaltsalz (Kn., *A.* **238**, 169). — $C_{20}H_{18}O_2N_4 + 2HCl$. Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Mi., Ra., Schm., *A.* **354**, 59).

1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylimino-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′) (1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylamino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)), „Pseudobisiminopyrin" $C_{22}H_{24}N_6$ =

```
CH3·C————CH————————HC————C·CH3
   ||      |         |      ||
   N·N(C6H5)·C:N·CH3   CH3·N:C·N(C6H5)·N
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Bisiminopyrin (S. 487) durch Einw. von Methyljodid und wenig Methanol und Erhitzen des entstandenen, nicht näher beschriebenen Jodmethylats (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 89). — Harzige Masse. Konnte nicht rein erhalten werden. — $C_{22}H_{24}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbrote Krystalle.

1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-phenylimino-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′) (1.1′-Diphenyl-5.5′-dianilino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)) $C_{32}H_{28}N_6$ =

```
CH3·C————CH————————HC————C·CH3
   ||      |         |      ||
   N·N(C6H5)·C:N·C6H5   C6H5·N:C·N(C6H5)·N
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Bisantipyrinchlorid (S. 361) beim Erhitzen mit 4 Mol Anilin auf 180—200° (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 87). Beim Erhitzen von salzsaurem oder jodwasserstoffsaurem Bisanilopyrin (S. 487) (M., R., Sch.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 315°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid jodwasserstoffsaures Bisanilopyrin (S. 487).

1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-acetimino-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′) (1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-acetamino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)) $C_{24}H_{24}O_2N_6$ =

```
CH3·C————CH————————HC————C·CH3
   ||      |         |      ||
   N·N(C6H5)·C:N·CO·CH3   CH3·CO·N:C·N(C6H5)·N
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Bisantipyrinchlorid (S. 361) mit Ammoniak auf 250° und Behandeln des entstandenen, nicht isolierten 1.1′-Diphenyl-5.5′-diimino-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyls-(4.4′) mit Essigsäureanhydrid (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 90). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 250° und schmilzt bei 272°.

1.1′-Diphenyl-5-oxo-5′-imino-2.3.3′-trimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′), 1-Phenyl-5-imino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazolin (1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol) $C_{21}H_{21}ON_5$ =

```
CH3·C═════C————————C═════C·CH3
   |       |        |       |
   HN·N(C6H5)·C:NH   OC·N(C6H5)·N·CH3
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-3.3′-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 435) mit Methyljodid im Rohr auf 100° und das entstandene Reaktionsgemisch 10 Stunden mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 250° (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 61, 77). — Nadeln (aus Essigester). F: 220°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren.

1.1′-Diphenyl-5-oxo-5′-phenylimino-2.3.3′-trimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′), 1-Phenyl-5-phenylimino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazolin (1-Phenyl-5-anilino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol) $C_{27}H_{25}ON_5$ =

```
CH3·C═════C————————C═════C·CH3
   |       |        |       |
   HN·N(C6H5)·C:N·C6H5   OC·N(C6H5)·N·CH3
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 1.1′-Diphenyl-5′-chlor-5-oxo-3.3′-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 435) mit Methyl-

jodid im Rohr auf 100° und erhitzt das entstandene Gemisch aus 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') und viel 1.1'-Diphenyl-5'-jod-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') mit 2 Mol Anilin 2 Stunden auf 180—200° (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 61, 73). Durch Erhitzen von salzsaurem Antianilopyrin (s. u.) für sich oder von Antianilopyrin mit Ammoniumchlorid (M., R., SCH.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° und Behandeln des entstandenen Reaktionsprodukts mit Natronlauge Antianilopyrin. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine gelbe Färbung. — $2C_{27}H_{25}ON_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

1.1'-Diphenyl-5-oxo-5'-acetimino-2.3.3'-trimethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), 1-Phenyl-5-acetimino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazolin (1-Phenyl-5-acetamino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol) $C_{23}H_{23}O_2N_5$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}N\cdot CO\cdot CH_3 \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.1'-Diphenyl-5-oxo-5'-imino-2.3.3'-trimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (S. 485) durch Einw. von Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 77). — Nadeln. F: 237°. Schwer löslich in Wasser.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), Diantipyryl, „Bis-phenyldimethylpyrazolon", „Diantipyrin" („Bisantipyrin") $C_{22}H_{22}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\!-\!\!-\!C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} CH_3\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!C\!-\!C\!-\!\!-\!\!-\!C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\!<\!\overset{O}{\underset{N(C_6H_5)}{}}\!>\!C \quad C\!<\!\overset{O}{\underset{N(C_6H_5)}{}}\!>\!N\cdot CH_3 \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') (S. 435) in alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 62). Aus Bis-phenylmethylpyrazolon beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100—120° oder (neben 1.1'-Diphenyl-5.5'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4'), S. 399) beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (KNORR, *B.* **17**, 2045; **28**, 714; *A.* **238**, 169, 210). — Krystalle (aus Methanol). Monoklin prismatisch (WINKLER, *Z. Kr.* **24**, 341; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 595). F: 245° (KN., *A.* **238**, 210), 250° (KN., *B.* **17**, 2045), 258° (M., R., SCH., *A.* **354**, 58). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Toluol, fast unlöslich in Wasser und Äther sowie in Alkalilauge (KN., *A.* **238**, 211). — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Diantipyrin-disulfonsäure (S. 488) (MÖLLENHOFF, *B.* **25**, 1951). — $C_{22}H_{22}O_2N_4 + 2HCl + 2H_2O$. Monokline Krystalle (aus Salzsäure) (KN., *A.* **238**, 211). — $3C_{22}H_{22}O_2N_4 + 4HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 232—236° (Zers.) (KN., *A.* **238**, 211). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (unscharf) (KN., *A.* **238**, 211).

1.1'-Diphenyl-5'-oxo-5-imino-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') („Antiiminopyrin") $C_{22}H_{23}ON_5$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\!-\!\!-\!\!-\!C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad HN{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Man erhitzt 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-3.3'-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4') (S. 435) mit Methyljodid im Rohr auf 100° und erhitzt das entstandene Gemisch aus 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') und viel 1.1'-Diphenyl-5'-jod-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') 6 Stunden mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 130—140° (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 61, 75). — Blättchen (aus Alkohol). F: 259—260° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Absorbiert Kohlendioxyd. — $C_{22}H_{23}ON_5 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbrote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

1.1'-Diphenyl-5'-oxo-5-phenylimino-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') („Antianilopyrin") $C_{28}H_{27}ON_5$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!C\!-\!\!-\!\!-\!C\!=\!\!=\!\!=\!C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Aus 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') (S. 435) beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 100—110° oder aus 1.1'-Diphenyl-5-oxo-5'-phenylimino-2.3.3'-trimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (S. 485) beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° und anschließender Behandlung mit Natronlauge (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 68, 73). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. 1 Tl. löst sich in 300 Tln. Wasser. Antianilopyrin löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe; die wäßrige Lösung ist farblos. Starke Base, deren alkoh. Lösung an der Luft Kohlendioxyd absorbiert. — Die Lösung von Antianilopyrin in wenig Alkohol färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid rotgelb. — $C_{28}H_{27}ON_5 + 2HCl$. Krystalle (aus

Wasser). F: 106°. — $C_{22}H_{27}ON_5 + 2HCl + 2AuCl_3 + 4H_2O$. Gelbrote Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 117°. — $C_{22}H_{27}ON_5 + HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 157°. — $C_{22}H_{27}ON_5 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Braunrote Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{22}H_{27}ON_5 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Unlöslich in Wasser.

1.1'-Diphenyl-5.5'-diimino-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') „Bisiminopyrin" $C_{22}H_{24}N_6$ = $CH_3\cdot C{=}C{-}C{=}C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}NH$ $HN{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C{-}C{-}C{-}C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot N{<}^{NH}_{N(C_6H_5)}{>}C$ $C{<}^{NH}_{N(C_6H_5)}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Bisantipyrinchlorid (S. 361) mit 25°/₀igem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 88). — Blättchen (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Starke Base. Absorbiert in wäßriger Lösung Kohlendioxyd. — Liefert bei Einw. von Methyljodid und wenig Methanol ein öliges Jodmethylat. — $C_{22}H_{24}N_6 + 2HI$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 280°. — Pikrat $C_{22}H_{24}N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 204°.

1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-phenylimino-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') „Bisanilopyrin" $C_{34}H_{32}N_6$ = $CH_3\cdot C{=}C{-}C{=}C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}N\cdot C_6H_5$ $C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. „Bisiminopyrin"). *B.* Aus Bisantipyrinchlorid (S. 361) bei längerem Erhitzen mit 4 Mol Anilin auf 110°; das jodwasserstoffsaure Salz entsteht auch beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-phenylimino-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4') (S. 485) mit Methyljodid (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 84, 88). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in verd. Säuren. Starke Base. Absorbiert in alkoh. Lösung Kohlendioxyd. — $C_{34}H_{32}N_6 + 2HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 328°. — $C_{34}H_{32}N_6 + 2HCl + 2AuCl_3$. Rote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 218°. — $C_{34}H_{32}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{34}H_{32}N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

1.1'-Diphenyl-5.5'-bis-benzolsulfonylimino-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') $C_{34}H_{32}O_4N_6S_2$ = $CH_3\cdot C{=}C{-}C{=}C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ $C_6H_5.SO_2\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. „Bisiminopyrin"). *B.* Aus Bisiminopyrin beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 89). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°.

2.2'-Diäthyl-1.1'-diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), Dihomoantipyryl $C_{24}H_{26}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C{=}C{-}C{=}C\cdot CH_3$; $C_2H_5\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Aus Bis-phenylmethylpyrazolon durch Einw. von Äthyljodid (KNORR, *B.* **17**, 2045; vgl. K., *A.* **238**, 142). — F: 240—250° (K., *B.* **17**, 2045).

1.1'-Di-p-tolyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „Bis-(p-tolylmethyl-pyrazolon)" $C_{22}H_{22}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C{-}CH{-}HC{-}C\cdot CH_3$; $N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von festem Thiacetessigester (Bd. III, S. 870) mit p-Tolylhydrazin im Kohlendioxydstrom auf 120—130° (SPRAGUE, *Soc.* **59**, 341). — Fest. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalilaugen, schwerer in Ammoniak. — Gibt mit Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure einen blauen, in Chloroform löslichen Niederschlag.

1.1'-Bis-[4-sulfo-phenyl]-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „[Bisphenylmethylpyrazolon]-disulfonsäure" $C_{20}H_{18}O_8N_4S_2$ = $CH_3\cdot C{-}CH{-}HC{-}C\cdot CH_3$; $N\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Bis-phenylmethylpyrazolon mit rauchender Schwefelsäure (MÖLLENHOFF, *B.* **25**, 1949, 1950; vgl. KNORR, *A.* **238**, 170). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt oder zersetzt sich nicht unterhalb der Siedetemperatur der Schwefelsäure (M.). Sehr schwer löslich in Alkohol (M.). — Gibt mit Ferrichlorid, Bromwasser oder nitrosen Gasen Blaufärbung (Entstehung von 1.1'-Bis-[4-sulfo-phenyl]-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4') (?)) (M.).

1.1'-Bis-[4-sulfo-phenyl]-5.5'-dioxo-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „**Diantipyrin-disulfonsäure**" $C_{22}H_{22}O_8N_4S_2$ = $CH_3 \cdot C = C - C = C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Aus Bisantipyrin (S. 486) beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MÖLLENHOFF, *B.* **25**, 1951). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser.

1.1'-Diphenyl-5'-oxo-5-thion-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4') („Antithiopyrin") $C_{22}H_{22}ON_4S$ = $CH_3 \cdot C = C - C = C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $SC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Man erhitzt 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-3.3'-dimethyl-4.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4') (S. 435) mit Methyljodid im Rohr auf 100° und behandelt das entstandene Gemisch aus 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') und viel 1.1'-Diphenyl-5'-jod-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') mit Natriumhydrosulfid in wäßriger oder alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 64). — Nadeln (aus Alkohol + Äther) oder monokline Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (M., R., SCH.). F: 225°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Toluol; sehr leicht löslich in Essigsäure und verd. Salzsäure. — Liefert bei Einw. von Brom in Chloroform die Verbindung $C_{22}H_{22}ON_4Br_2S$ [dunkelrote, krystallinische Masse; F: 189° (Zers.)]. Eine methylalkoholische Lösung von Antithiopyrin liefert beim Kochen mit Methyljodid 1.1'-Diphenyl-5'-methylmercapto-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') (Syst. No. 4172). — Gibt mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet, mit schwefliger Säure eine intensiv gelbe Färbung. — $C_{22}H_{22}ON_4S + 2HCl$. Zerfließliche Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther). — $C_{22}H_{22}ON_4S + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Hellroter Niederschlag. Unlöslich. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dithion-2.3.2'.3'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „**Bisthiopyrin**" $C_{22}H_{22}N_4S_2$ = $CH_3 \cdot C = C - C = C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CS$ $SC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Aus 1.1'-Diphenyl-5.5'-dichlor-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-jodmethylat-(2.2') (S. 360) durch Einw. von Natriumhydrosulfid-Lösung (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 80). — Krystalle. F: 237°. Löslich in heißem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Beim Einleiten von Chlor in die wäßrige oder essigsaure Lösung von Bisthiopyrin entsteht Bis-thiopyrin-trioxyd (Syst. No. 4174), beim Zusatz von Brom zur Lösung in Chloroform die Verbindung $C_{22}H_{22}N_4Br_4S_2$ [rote, krystallinische Masse; F. ca. 133°; leicht löslich in Chloroform und Äther]. Beim Erwärmen mit Methyljodid und Methanol erhält man Bis-thiopyrin-bis-pseudo-jodmethylat (S. 400). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine gelbe Färbung, mit schwefliger Säure einen gelben, krystallinischen Niederschlag. — $C_{22}H_{22}N_4S_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Braunroter Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

2. ***3'.6'-Dioxo-3.6-dimethyl-1.2.1'.2'.3'.6'-hexahydro-[pyridazino-4'.5':4.5-pyridazin]***[1]) $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **37**, 92.

HN—CO—C=C(CH₃)—NH / HN—CO—C=C(CH₃)—NH

— *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von 2 Mol Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäure-diäthylester in alkoh. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 519; BÜ., *B.* **37**, 91). Aus Diacetbernsteinsäure-diäthylester-monoimid (Bd. III, S. 843) beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat (KNORR, RABE, *B.* **33**, 3803). Aus 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (Bd. XXV, S. 166) und Hydrazinhydrat beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Lösung oder beim Aufbewahren in alkalisch-alkoholischer Lösung (BÜ., *B.* **35**, 4313; **37**, 93). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Bleibt beim Erhitzen bis 275° unverändert (BÜ., *B.* **37**, 94; vgl. CU.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure, verd. Natronlauge und Ammoniak (CU.; BÜ., *B.* **35**, 4322; **37**, 94). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Oxalsäure (BÜ., *B.* **35**, 4322). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (CU.). Beim Kochen mit verd. Säuren erhält man Hydrazin (CU.). — Gibt bei der Einw. von Ferrichlorid-Lösung eine violette Färbung (CU.). — $C_8H_{10}O_2N_4 + HCl + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser unter allmählicher Spaltung in die Komponenten (BÜ., *B.* **37**, 94).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Tetrabenzoylderivat $C_{36}H_{28}O_6N_4$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot N{-}CO{-}C{=}C(CH_3){-}N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N{-}CO{-}C{=}C(CH_3){-}N\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Benzoylchlorid in stark alkalischer Lösung (BÜLOW, *B.* **37**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—191°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin.

3. ***2.6-Dioxo-8-isopropyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin (2.6-Dioxy-8-isopropyl-purin), 8-Isopropyl-xanthin*** $C_8H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Harnsäure und Isobuttersäureanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin bei 36-stdg. Erhitzen im Rohr auf 170—175° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1182). — Prismen (aus Wasser). F: 380° (Zers.). In ca. 450 Tln. heißem Wasser löslich. Leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak sowie in warmen verdünnten Mineralsäuren. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat-Lösung ein gallertartiges, in überschüssigem Ammoniak schwer lösliches Silbersalz.

$$\begin{array}{l} HN{-}CO \\ OC\quad C{-}NH \\ HN{-}C{-}{-}N \end{array} \!\!> C\cdot CH(CH_3)_2$$

6. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_2N_4$.

1. ***Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_9H_{12}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}{-}{-}CH\cdot CH_2\cdot HC{-}{-}{-}C\cdot CH_3 \\ \quad N\cdot NH\cdot CO \qquad OC\cdot NH\cdot N \end{array}$$

bezw.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=}{=}C\cdot CH_2\cdot C{=}{=}C\cdot CH_3 \\ \quad HN\cdot NH\cdot CO \quad OC\cdot NH\cdot NH \end{array}$$

bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Methylen-bis-acetessigester durch Einw. von Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (RABE, ELZE, *A.* **323**, 97; R., RAHM, *A.* **332**, 11 Anm. 20). — Krystalle. F: 326° (Zers.) (R., E.). Löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (R., E.).

Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Methylen-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{21}H_{20}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}{-}{-}CH\cdot CH_2\cdot HC{-}{-}{-}C\cdot CH_3 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 20) beim Kochen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung und Salzsäure (PELLIZZARI, *G.* **19**, 416; *A.* **255**, 249). — Amorphes Pulver mit 1,5(?)H_2O. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure (P., *G.* **19**, 417; *A.* **255**, 250). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 130° 4.4'-Methylen-di-antipyrin (P., *G.* **19**, 417; *A.* **255**, 250). Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 328) (STOLZ, *B.* **28**, 631). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in verd. Säuren (P., *G.* **19**, 417; *A.* **255**, 250).

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, Diantipyrylmethan, 4.4'-Methylen-di-antipyrin, Formopyrin $C_{23}H_{24}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=}{=}{=}C\cdot CH_2\cdot C{=}{=}{=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$$

bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig und ebullioskopisch in Benzol bestimmt (STOLZ, *B.* **29**, 1828). — *B.* Aus Antipyrin und wäßr. Formaldehyd-Lösung beim Aufkochen mit Salzsäure (PELLIZZARI, *G.* **19**, 415; *A.* **255**, 248; *G.* **26** II, 407) oder beim Erhitzen im Rohr auf 120° (SCHUFTAN, *B.* **28**, 1181) sowie bei mehrtägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (MARCOURT, *Bl.* [3] **15**, 520; ST., *B.* **29**, 1826; PELL., *G.* **26** II, 408). Beim Erhitzen von 4.4'-Methylen-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 130° (PELL., *G.* **19**, 417; *A.* **255**, 250). Aus 4.4'-Benzal-di-antipyrin (S. 503) beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 120° (SCHU.). Beim Erhitzen von Diantipyrylessigsäure (S. 576) auf 240—250° (PELL., *G.* **19**, 413; *A.* **255**, 246). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BARTALINI, *G.* **19**, 414; *A.* **255**, 247; GOGUEL, *B.* **29**, 1827; FERRO, *G.* **26** II, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 596). Verliert das Krystallwasser bei 130° (PELL.). Schmilzt wasserhaltig bei 155—165°, wasserfrei bei 179° (PELL., *G.* **19**, 413; *A.* **255**, 246) bezw. 177° (SCHU.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser und Äther (PELL., *G.* **19**, 414; SCHU.). 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen bei 8—9° 12 Tle. 4.4'-Methylen-di-antipyrin (MA.). Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien (PELL., *G.* **19**, 414; *A.* **255**, 246). — 4.4'-Methylen-di-antipyrin liefert bei der Einw. von 4 Atomen Brom 4.4'-Methylen-bis-[1-phenyl-3.4-dibrom-2.3-dimethyl-pyrazolidon-(5)] (SCHU., *B.* **28**, 1184); reagiert analog mit Jod (PATEIN, *Bl.* [3] **23**, 600). — $C_{23}H_{24}O_2N_4 + 2HCl + aq$ (MA., *Bl.* [3] **15**, 525; PA., *Bl.* [3] **17**, 1023). Triklin (FERRO, *Z. Kr.* **32**, 527; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 596). Sehr leicht

löslich in Wasser (SCHU.). — $C_{23}H_{24}O_2N_4 + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Tafeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 179° (Zers.) (SCHU.). Sehr schwer löslich in Alkohol sowie in konz. Salzsäure. — $C_{23}H_{24}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (SCHU.). — Pikrat $C_{23}H_{24}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (SCHU.). — Verbindung mit Brenzcatechin-sulfonsäure-(3?) $5C_{23}H_{24}O_2N_4 + 4C_6H_6O_5S + 5H_2O$. *B.* Aus 4.4'-Methylen-di-antipyrin und Brenzcatechin durch Einw. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder direkt aus 4.4'-Methylen-di-antipyrin und Brenzcatechin-sulfonsäure-(3?) (Bd. XI, S. 294) (PATEIN, *Bl.* [3] **23**, 602). Krystalle (aus 60°/₀igem Alkohol). F: 260—262°. Löslich in siedendem verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser und Chloroform. Wird von verd. Alkalilaugen in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Resorcinsulfonsäure-(4) $5C_{23}H_{24}O_2N_4 + 4C_6H_6O_5S + 5H_2O$. *B.* Analog der vorangehenden Additionsverbindung (PA., *Bl.* [3] **23**, 604). Krystalle. F: 220°. — Verbindung mit Hydrochinonsulfonsäure $C_{23}H_{24}O_2N_4 + C_6H_6O_5S + H_2O$. *B* Analog den beiden vorangehenden Additionsverbindungen (PA., *Bl.* [3] **23**, 604). Nadeln. F: 218—220°. — Über weitere Salze vgl. MARCOURT, *Bl.* [3] **15**, 526.

2. ***2.6-Dioxo-8-isobutyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin (2.6-Dioxy-8-isobutyl-purin), 8-Isobutyl-xanthin*** $C_9H_{12}O_2N_4$, Formel I.

```
      HN—CO                                  HN—CO
I.    OC   C—NH\                    II.      OC   C—NH\
      |    ||    >C·CH2·CH(CH3)2             |    ||    >C·CH2·CH(CH3)2
      HN—C——N//                         CH3·N—C——N//
```

3-Methyl-8-isobutyl-xanthin $C_{10}H_{14}O_2N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man löst Isovaleraldehyd und 1-Methyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin in Eisessig auf dem Wasserbad und oxydiert anschließend mit wasserfreiem Ferrichlorid (TRAUBE, NITHACK, *B.* **39**, 231). — Nadeln (aus Wasser). Hinterläßt beim Eindampfen mit Salpetersäure einen gelben Rückstand.

1.3-Dimethyl-8-isobutyl-xanthin, 8-Isobutyl-theophyllin $C_{11}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei Einw. von Isovaleraldehyd auf 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin in Alkohol und folgender Oxydation mit wasserfreiem Ferrichlorid (TRAUBE, NITHACK, *B.* **39**, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 227°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser und Eisessig. Hinterläßt beim Eindampfen mit Salpetersäure einen gelblichen Rückstand.

```
CH3·N—CO
    OC   C—NH\
    |    ||    >C·CH2·CH(CH3)2
CH3·N—C——N//
```

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2N_4$.

1. ***α.β-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-äthan, 4.4'-Äthylen-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_{10}H_{14}O_2N_4$ =

```
CH3·C——CH·CH2·CH2·HC——C·CH3
    ||    |              |     ||
    N·NH·CO              OC·NH·N
```

α.β-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-äthan, 4.4'-Äthylen-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{22}H_{22}O_2N_4$ =

```
CH3·C————CH·CH2·CH2·HC————C·CH3
    ||     |               |      ||
    N·N(C6H5)·CO           OC·N(C6H5)·N
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben α.α'-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon beim Erwärmen von α.α'-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **57**, 221). Aus α.α'-Diacetyl-adipinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (P.). — Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt nicht bis 250°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig; leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Ferrichlorid oder Platinchlorid in salzsaurer Lösung eine farblose, krystalline Verbindung. Einw. von Salpetersäure: P. — Gibt ein in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz, dessen wäßr. Lösung mit Silbernitrat, Cadmiumchlorid, Kupfersulfat und Uranylnitrat schwer lösliche Niederschläge liefert.

2. ***α.α-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-äthan, 4.4'-Äthyliden-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_{10}H_{14}O_2N_4$ =

```
CH3·C——CH·CH(CH3)·HC——C·CH3
    ||    |              |     ||
    N·NH·CO              OC·NH·N
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Äthyliden-bis-acetessigester und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (ROSENGARTEN, *A.* **279**, 243; RABE, ELZE, *A.* **323**, 99). — Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 225° sich zu zersetzen und schmilzt bei 255° (RO.; vgl. RA., E.). Löslich in heißem Alkohol sowie in Säuren und Alkalilaugen (RO.; RA., E.).

α.α-Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-äthan, α.α-Diantipyryl-äthan, 4.4′-Äthyliden-di-antipyrin $C_{24}H_{26}O_2N_4$ =

$CH_3 \cdot C$ ═══ $C \cdot CH(CH_3) \cdot C$ ═══ $C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl).

B. Aus Antipyrin (Bd. XXIV, S. 27), Acetaldehyd und etwas Wasser beim Erhitzen im Rohr auf 120° (SCHUFTAN, *B.* **28**, 1184). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 110°, wasserfrei bei 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{24}H_{26}O_2N_4 + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 132°. — $2C_{24}H_{26}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Schwärzt sich beim Erhitzen auf ca. 200°. — Pikrat $C_{24}H_{26}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***5.5′-Dioxo-3.3′-diäthyl-dipyrazolinyl-(4.4′)*** $C_{10}H_{14}O_2N_4$ =

$C_2H_5 \cdot C$ —— CH — HC —— $C \cdot C_2H_5$
$N \cdot NH \cdot CO$ $OC \cdot NH \cdot N$.

1.1′-Diphenyl-5.5′-dioxo-3.3′-diäthyl-dipyrazolinyl-(4.4′), „Bis-phenyläthyl-pyrazolon" $C_{22}H_{22}O_2N_4$ =
$C_2H_5 \cdot C$ —— CH — HC —— $C \cdot C_2H_5$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen.

B. Aus Propionylessigsäureäthylester durch Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin (BLAISE, *C. r.* **132**, 979). — Krystalle (aus Ameisensäure + Alkohol). F: 335°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Bis-[1-phenyl-3-äthyl-pyrazol-(4)]-indigo (S. 496).

4. ***5.5′-Dioxo-3.4.3′.4′-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4′)*** $C_{10}H_{14}O_2N_4$ =

$CH_3 \cdot C$ —— $C(CH_3)$ — $(CH_3)C$ —— $C \cdot CH_3$
$N \cdot NH \cdot CO$ $OC \cdot NH \cdot N$.

1.1′-Diphenyl-5.5′-dioxo-3.4.3′.4′-tetramethyl-dipyrazolinyl-(4.4′), „Bis-phenyl-dimethylpyrazolon" $C_{22}H_{22}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$ —— $C(CH_3)$ — $(CH_3)C$ —— $C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.*

Aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 64) durch Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung oder beim Kochen mit Ferrichlorid-Lösung (KNORR, BLANK, *B.* **17**, 2050; KN., *A.* **238**, 163, 174). — Prismen (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (WINKLER, *Z. Kr.* **24**, 344; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 588). F: 164° (KN., BL.; KN.). Löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalilaugen, löslich in konz. Schwefelsäure (KN., BL.; KN.). — Liefert beim Erhitzen mit rotem Phosphor und Phosphortribromid im Rohr auf 220—230° 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 342).

8. **β.β-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-propan, 4.4′-Isopropyliden-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]** $C_{11}H_{16}O_2N_4$ =

$CH_3 \cdot C$ —— $CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot HC$ —— $C \cdot CH_3$
$N \cdot NH \cdot CO$ $OC \cdot NH \cdot N$.

β.β-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-propan, 4.4′-Isopropyliden-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{23}H_{24}O_2N_4$ =

$CH_3 \cdot C$ —— $CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot HC$ —— $C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim

Kochen von 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 1 Mol Aceton (KNORR, *A.* **238**, 157, 181). Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5) bei mehrtägigem Aufbewahren in Äther (PAULY, *B.* **30**, 482, 484). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 138° (KN.). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen (KN.). — Liefert beim Erhitzen auf 138° oder beim Kochen mit Eisessig 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropenyl-pyrazolon-(5) oder 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyliden-pyrazolon-(5) (P.). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid entsteht 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Bd. XXIV, S. 328) (STOLZ, *B.* **28**, 631). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 125—130° die Verbindung

$CH_3 \cdot C$ —— C — $C(CH_3)_2$ — C —— $C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot C$ —— O —— $C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ (Syst. No. 4696) (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 378).

9. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2N_4$.

1. *β.β-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-butan, 4.4'-[Methyl-äthyl-methylen]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]* $C_{12}H_{18}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

β.β-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-butan, 4.4'-[Methyl-äthyl-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{24}H_{26}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Methyläthylketon (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 380). — Krystalle. F: 248°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen und Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 125—130° die Verbindung $CH_3\cdot C$——$C\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C$——O——$C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Syst. No. 4696).

2. *5.5'-Dioxo-3.3'-dipropyl-dipyrazolinyl-(4.4')* $C_{12}H_{18}O_2N_4$ =
$C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$——CH—HC——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$
$N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dipropyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „**Bis-phenylpropyl-pyrazolon**" $C_{24}H_{26}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$——CH—HC——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Butyrylessigsäureäthylester durch Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin (BLAISE, *C. r.* **132**, 979). Bei der Einw. von 2—3 Mol Phenylhydrazin auf Acetylbutyrylessigsäuremethylester (Bd. III, S. 756) (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1095; vgl. BON., *C. r.* **132**, 973). — Nadeln (aus Eisessig). F: 346° (Zers.) (BON.; BOU., BON.). Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (BON.; BOU., BON.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (BL.) oder mit Ferrichlorid (BON.; BOU., BON.) 1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dipropyl-dipyrazolinyliden-(4.4') (S. 496).

3. *5.5'-Dioxo-3.3'-dimethyl-4.4'-diäthyl-dipyrazolinyl-(4.4')*
$C_{12}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C$——$C(C_2H_5)$—$(C_2H_5)C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-4.4'-diäthyl-dipyrazolinyl-(4.4'), „**Bis-phenylmethyläthylpyrazolon**" $C_{24}H_{26}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$——$C(C_2H_5)$—$(C_2H_5)C$——$C\cdot CH_3$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) durch Einw. von salpetriger Säure (KNORR, *A.* **238**, 175). — F: 160° (KN.). — Gibt bei 15-stdg. Erhitzen mit Phosphortribromid und Phosphor im Rohr auf 200° 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazol (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 342).

10. β-Methyl-δ.δ-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-butan, 4.4'-Isoamyliden-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{13}H_{20}O_2N_4$ =

$CH_3\cdot C$═══$C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C$═══$C\cdot CH_3$
$HN\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot NH$.

β-Methyl-δ.δ-bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-butan, 4.4'-Isoamyliden-di-antipyrin $C_{27}H_{32}O_2N_4$ =
$CH_3\cdot C$═══$C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C$═══$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Isovaleraldehyd mit 2 Mol Antipyrin und etwas Salzsäure (ECCLES, *Am. Soc.* **24**, 1051). — Krystalle (aus Ligroin). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem und unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisierende Salze.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

1. **N⁴.N⁵-Carbonyl-[6-oxo-4.5-diimino-tetrahydropyrimidin]** $C_5H_2O_2N_4$, s. nebenstehende Formel.

HN—CO
HC C=N
N—C=N >CO

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-oxy-purin], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-hypoxanthin $C_{11}H_8O_4N_6S$, Formel I bezw. II bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 69; FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115** [1919], 217. —

```
       HN—CO                                    N=C·OH
I.  HC   C=N                          II.  HC   C—NH
    ‖    |    >C:N·NH·C6H4·SO3H            ‖    ‖     >C·N:N·C6H4·SO3H
    N—C=N                                  N—C——N
```

B. Aus Hypoxanthin (S. 416) und p-Diazobenzolsulfonsäure (BURIAN, *B.* **37**, 705). — Hellgelbe Nadeln. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 270°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-amino-purin], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-adenin $C_{11}H_9O_3N_7S$, Formel III bezw. IV. bezw. weitere desmotrope Formen.

```
        HN—C:NH                                  N=C·NH2
III. HC   C=N                          IV.  HC   C—NH
     ‖    |    >C:N·NH·C6H4·SO3H            ‖    ‖     >C·N:N·C6H4·SO3H
     N—C=N                                  N—C——N
```

Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 69; FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115** [1919], 217. — *B.* Aus 1 Mol Adenin (S. 420) und 1 Mol p-Diazobenzolsulfonsäure in Gegenwart von etwas mehr als 1 Mol NaOH unter Kühlung (BURIAN, *B.* **37**, 706; *H.* **51**, 426). — Blaßgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (B., *H.* **51**, 428). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; unverändert löslich in starker Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, sehr leicht löslich in Alkalilauge mit rotgelber Farbe und grüngelber Fluorescenz unter teilweiser Zersetzung (B., *H.* **51**, 429). Zersetzt sich zum Teil beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung (B., *H.* **51**, 429).

2. 2'.6'-Dioxo-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin] [1]**, Lactam der 3-Ureido-pyrazin-carbonsäure-(2)** bezw. **2'.6'-Dioxy-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin]** [1] $C_6H_4O_2N_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen, **Pyrazinouracil.** *B.* Beim Erwärmen von Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3)-diamid (Bd. XXV, S. 168) mit 2 Mol Kaliumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (GABRIEL, SONN, *B.* **40**, 4857). Aus 3-[Aminoformyl-imino]-dihydropyrazin-dicarbonsäure-(2.5 oder 2.6) (Bd. XXV, S. 268) beim Erhitzen auf 320° (KÜHLING, *B.* **28**, 1970). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 310° (K.). Sublimierbar (K.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in Alkalilauge (K.). Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen Ammoniak und Blausäure.

```
        N     CO                          OH
V.  ⟨       ⟩    NH              VI.  ⟨ N       ⟩ N
        N     NH—CO                     N     N ·OH
```

3. Dioxo-Verbindungen $C_8H_8O_2N_4$.

1. ***5.5'-Dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo*** [2] $C_8H_8O_2N_4$ =

```
CH3·C——C=====C——C·CH3
    ‖   |     |   ‖
   N·NH·CO   OC·NH·N
```

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazol-(4)]-indigo [2]**, „Pyrazolblau"** $C_{20}H_{16}O_2N_4$ =

```
CH3·C————C=====C————C·CH3
    ‖    |     |    ‖
 N·N(C6H5)·CO  OC·N(C6H5)·N
```

B. Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) mit überschüssiger Ferrichlorid-Lösung (KNORR, DUDEN, *B.* **25**, 765). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei der Oxydation mit Ferrichlorid oder Platinchlorid (KN., *A.* **238**, 155, 171). Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5) in Alkohol oder beim Behandeln desselben mit Eisenchlorid-Lösung (KN., *A.* **238**, 176). Bei der Oxydation von Bis-phenylmethylpyrazolon (S. 484) mit Salpetersäure, salpetriger Säure, Eisenchlorid, Chromsäure, Bromwasser und anderen Oxydationsmitteln (KN., *B.* **17**, 2046; *A.* **238**, 170). — Violette Nadeln. Schmilzt bei 230—240° unter Zersetzung (KN., *A.* **238**, 173). Absorptionsspektrum: KRÜSS, *A.* **238**, 172. Löslich in Chloroform und Eisessig mit tiefblauer Farbe, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren und verd. Alkalilaugen, löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Erwärmen verschwindet (KN., *A.* **238**, 173). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Natriumamalgam und Alkohol Bis-phenylmethylpyrazolon. Dieses entsteht auch bei längerem

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2] Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* **41**, 773.

Kochen mit Alkohol oder Alkalilauge (KN., *A.* **238**, 173). Mit Brom in Chloroform entsteht eine Additionsverbindung, die beim Behandeln mit Alkohol, Ammoniumsulfid-Lösung oder siedendem Wasser wieder Pyrazolblau gibt (KN., *A.* **238**, 174).

2. ***2′.6′-Dioxo-5.6-dimethyl-tetrahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin]*** [1]) $C_8H_8O_2N_4$, Formel I.

I. CH_3, CH_3 — pyrazine ring with N, N — CO·NH·CO·NH ring. II. ... C:NH. III. ... OH, N, N, NH₂.

6′-Oxo-2′-imino-5.6-dimethyl-tetrahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin] bezw. **6′-Oxy-2′-amino-5.6-dimethyl-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin]** („Amino-oxy-dimethyl-azinpurin") $C_8H_9ON_5$, Formel II bezw. III, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Sulfat des 2.5.6-Triamino-4-oxy-pyrimidins (Bd. XXV, S. 481) und Diacetyl in Wasser bei 70° (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3965). — Gelbe Nadeln (aus Ammoniak). Sublimiert, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — $AgC_8H_8ON_5$. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

2′.6′-Dioxo-5.6.3′-trimethyl-tetrahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin] („Dioxy-trimethyl-azinpurin") $C_9H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-4.5-diamino-uracil mit Diacetyl in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3960). — Nadeln (aus Wasser). F: 328—330°. Löslich in Alkohol, Pyridin und Essigsäure. 1 Tl. löst sich in 294 Tln. Wasser von 100°, in 627 Tln. Wasser von 20° und in 385 Tln. 2%iger Salzsäure. Die wäßr. Lösung ist gelb und fluoresciert grün.

2′.6′-Dioxo-5.6.1′.3′-tetramethyl-tetrahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin] („Dioxy-tetramethyl-azinpurin") $C_{10}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil und Diacetyl in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3960). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 159,5°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Amylalkohol und Pyridin. 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 100 Tln. Wasser, 100 Tln. 2%iger Salzsäure und 100 Tln. 2%iger Essigsäure.

3. ***5′.5″-Dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol]*** [1]), Hexahydrobenzodipyrazolon $C_8H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Succinylobernsteinsäurediäthylester (Bd. X, S. 894) mit 2 Mol Hydrazinhydrat oder Hydrazinacetat in Alkohol (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 472; *J. pr.* [2] **51**, 64). — Gelbgrüne bis hellbraune Prismen oder Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 256—257°. Schwer löslich; löslich in Alkalilaugen und Säuren. — Beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 120—130° entsteht Hexahydrobenzo-benzaldipyrazolon (S. 506). Gibt mit salpetriger Säure eine rotgelbe und mit Eisenchlorid eine kastanienbraune Färbung.

1′.1″-Dimethyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] $C_{10}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid in Methanol auf 100° (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 473; *J. pr.* [2] **51**, 66). — Gelblich. Schmilzt oberhalb 250°. Sehr schwer löslich. Gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung.

1′.2′.1″.2″-Tetramethyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] $C_{12}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hexahydrobenzodipyrazolon (s. o.) oder der vorhergehenden Verbindung und überschüssigem Methyljodid in Methanol bei 160—180° (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 66). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°. Unlöslich in Alkalilauge und Ammoniak.

1′.1″-Diphenyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] $C_{20}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 894) mit Phenylhydrazin in Alkohol (KNORR, BÜLOW, *B.* **17**, 2055; vgl. K., *B.* **17**, 551; *A.* **238**, 142). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, unter Bildung eines blauen Sublimats (K., *B.* **17**, 551). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln;

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

löslich in Alkalilauge und Ammoniak mit purpurroter Farbe und daraus durch Kohlendioxyd wieder fällbar, löslich in starken Säuren (K., B.). — Gibt mit salpetriger Säure die Verbindung $C_{20}H_{14}O_2N_4$ (s. u.) (K., B.).

Verbindung $C_{20}H_{14}O_2N_4$. *B.* s. o. — Blaue Flocken (K., B.). Löslich in Chloroform. Sublimiert teilweise unzersetzt unter Bildung eines purpurroten Dampfes.

2′.2″-Dimethyl-1′.1″-diphenyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] (?) $C_{22}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim längeren Kochen des Natriumsalzes von 1′.1″-Diphenyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2;3″.4″:4.5-benzol] mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (KNORR, BÜLOW, *B.* **17**, 2056). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Äther). Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Toluol mit grüngelber Fluorescenz, schwer oder unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

$C_6H_5\cdot N\langle$ N(CH_3)—C⟨CH_2⟩C——CO ; CO——C⟨CH_2⟩C—N(CH_3) $\rangle N\cdot C_6H_5$ (?)

1′.1″-Diacetyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] $C_{12}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim kurzen Kochen von Hexahydrobenzodipyrazolon (S. 494) mit 2 Mol Acetanhydrid (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 473; *J. pr.* [2] **51**, 67). — Pulver. Schmilzt oberhalb 250°. Löslich in Alkalilauge.

$CH_3\cdot CO\cdot N\langle$ NH—C⟨CH_2⟩C—CO ; CO—C⟨CH_2⟩C—NH $\rangle N\cdot CO\cdot CH_3$

1′.2′.1″.2″-Tetraacetyl-5′.5″-dioxo-3.6.2′.5′.2″.5″-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] $C_{16}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Hexahydrobenzodipyrazolon oder der vorhergehenden Verbindung mit überschüssigem Acetanhydrid (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 67). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). Schmilzt oberhalb 250°. Unlöslich in Alkalilauge und Ammoniak.

$CH_3\cdot CO\cdot N\langle$ N(CO·CH_3)—C⟨CH_2⟩C——CO ; CO——C⟨CH_2⟩C—N(CO·CH_3) $\rangle N\cdot CO\cdot CH_3$

4. ***3.6-Dioxo-1.2.3.4.5.6-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2; 3″.4″:4.5-benzol] (?)*** [1][2] $C_8H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Chinon und Diazomethan in Äther unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2295). — Pulver. Zersetzt sich bei 280—300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalilauge und siedender Soda-Lösung mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid eine Diacetylverbindung (s. u.). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

$N\langle$ CH—HC⟨CO⟩CH—NH ; NH—HC⟨CO⟩CH—CH $\rangle N$ (?)

Bis-phenylhydrazon $C_{20}H_{20}N_8 = N_4C_8H_8(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2296). — Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Aceton + Benzol). F: 266°. Schwer löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Essigsäure zunächst eine rote Färbung, dann einen rotbraunen Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{12}H_{12}O_4N_4 = C_8H_6O_2N_4(CO\cdot CH_3)_2$ (?). *B.* Beim Kochen von 3.6-Dioxo-1.2.3.4.5.6-hexahydro-[dipyrazolo-3′.4′:1.2;3″.4″:4.5-benzol] (s. o.) mit Acetanhydrid (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2296). — Gelbstichige Nadeln (aus Essigsäureanhydrid + Eisessig). Bräunt sich oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2N_4$.

1. ***[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4′-Methenyl-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]***

$C_9H_{10}O_2N_4 =$ $CH_3\cdot C$——CH·CH:C——C·CH_3 ; N·NH·CO OC·NH·N bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-pyrazolon-(5) und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol oder beim Erhitzen von 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit Formamid auf 150—160° (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** I, 183, 185). — Gelbe Nadeln mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 130—140°. Löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in den anderen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. — Färbt sich beim Erhitzen auf ca. 250° rötlichgelb und liefert ein oberhalb 300° schmelzendes (nicht näher untersuchtes) Krystallpulver.

---

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2] Dieser Verbindung kommt vielleicht die Zusammensetzung $C_8H_4O_2N_4$ und nebenstehende Konstitution zu (vgl. FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53** [1931], 4080).

$N\langle$ CH— ; NH— $\rangle$ [Ring mit O oben und O unten] $\langle$ —NH ; —CH $\rangle N$

[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]

$C_{21}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH:C$——$C\cdot CH_3$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von β-Formyl-phenylhydrazin mit Acetessigester in Toluol in Gegenwart von Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 166, 169). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Kochen mit Chloroform in alkal. Lösung (KNORR, *A.* **238**, 156, 184; ST.), beim Erhitzen mit Paraformaldehyd auf 170—175° (PELLIZZARI, *G.* **19**, 402; *A.* **255**, 235), bei Einw. von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** I, 181) oder Phloroglucinaldehyd (M., *G.* **39** II, 132) in Alkohol. beim Kochen mit Ameisensäure (ST.), beim Kochen mit $^1/_2$ Mol Orthoameisensäureäthylester in Eisessig (CLAISEN, *A.* **297**, 37), beim Erhitzen mit 1-Phenyl-3-methyl-4-[β-naphthylamino-methylen]-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 357) auf 150° oder neben 1-Phenyl-3-methyl-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 357) beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-formamidin (Bd. XII, S. 236) auf 130—150° (DAINS, BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1154). Aus 4.4'-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 552) (BE., M., *G.* **36** I, 182) bezw. dessen Methoxyderivat (M., *G.* **39** II, 131) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, längerem Erhitzen mit Alkohol auf 140—180° oder beim Kochen mit 10%iger Salzsäure. Beim Kochen von 4.4'-[2.4.6-Trimethoxy-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 556) mit 10%iger Salzsäure (M., *G.* **39** II, 132). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 178° (P.), 180° (K.), 180—181° (CL.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther, kaltem Eisessig und Essigester, sehr leicht in Chloroform (K.; CL.); löslich in Alkalilauge (K.; ST.; M.) und in konz. Schwefelsäure (BE., M.) mit gelber Farbe.

2. ***5'.5''-Dioxo-3-methyl-3.6.2'.5'.2''.5''-hexahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;4''.3'':4.5-benzol]***[1]) $C_9H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel.

HN<(CO—C—CH(CH₃)—C—CO)(NH—C—CH₂—C—NH)>NH

1'.1''-Diphenyl-5'.5''-dioxo-3-methyl-3.6.2'.5'.2''.5''-hexahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;4''.3'':4.5-benzol] $C_{21}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Bd. X, S. 898) mit 2 Mol Phenylhydrazin auf 120° (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2344). — Amorph. F: 315°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und in Eisessig, unlöslich in fast allen anderen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilaugen und Säuren. — Sulfat. Krystalle.

$C_6H_5\cdot N$<(CO—C—CH(CH₃)—C—CO)(NH—C—CH₂—C—NH)>$N\cdot C_6H_5$

5. 5.5'-Dioxo-3.3'-diäthyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[3-äthyl-pyrazol-(4)]-indigo[2]) $C_{10}H_{12}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot C$——C═C——$C\cdot C_2H_5$ / $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-diäthyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[1-phenyl-3-äthyl-pyrazol-(4)]-indigo[2]) $C_{22}H_{20}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot C$——C═C——$C\cdot C_2H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von Bis-phenyläthylpyrazolon (S. 491) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (BLAISE, *C. r.* **132**, 980). — Schwarzbraune Krystalle (aus Essigsäure). F: 234°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bereits früher.

6. 5.5'-Dioxo-3.3'-dipropyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[3-propyl-pyrazol-(4)]-indigo[2]) $C_{12}H_{16}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$——C═C——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-3.3'-dipropyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[1-phenyl-3-propyl-pyrazol-(4)]-indigo[2]) $C_{24}H_{24}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C$——C═C——$C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von Bis-phenylpropylpyrazolon (S. 492) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (BLAISE, *C. r.* **132**, 980). — Blauschwarze Krystalle (aus Essigester). F: 191°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* **41**, 773.

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_4$.

1. **2'.2"-Dioxo-2'.3'.2".3"-tetrahydro-[diimidazolo-4'.5':1.2; 4".5":4.5-benzol][1]), $N^1.N^2$; $N^4.N^5$-Dicarbonyl-[1.2.4.5-tetraamino-benzol], 1.2; 4.5-Diureylen-benzol** $C_8H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol (NIETZKI, MÜLLER, *B.* **22**, 442). — Flockiger Niederschlag. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, löslich in verd. Kalilauge mit gelbgrüner Farbe.

OC<(NH)(NH)>C₆H₂<(NH)(NH)>CO

2'.2"-Dithion-2'.3'.2".3"-tetrahydro-[diimidazolo-4'.5':1.2; 4".5":4.5-benzol], $N^1.N^2$; $N^4.N^5$-Bis-thiocarbonyl-[1.2.4.5-tetraamino-benzol], 1.2; 4.5-Bis-thioureylen-benzol $C_8H_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit Natriumacetat, Alkohol und Schwefelkohlenstoff (NIETZKI, MÜLLER, *B.* **22**, 442). — Pulver. Löslich in Alkalilauge.

SC<(NH)(NH)>C₆H₂<(NH)(NH)>CS

2. **2'.6'-Dioxo-6(oder 7)-methyl-1.2.3.4.1'.2'.3'.6'-oktahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin][1])[2]), 6(oder 7)-Methyl-9.10.11.12-tetrahydro-alloxazin** $C_{11}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6(oder 7)-Methyl-alloxazin (S. 500) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf dem Wasserbad (KÜHLING, *B.* **32**, 1651). — Rötliches, mikrokrystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton; leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen, Ammoniak und in starken Säuren mit gelber Farbe. — Gibt bei längerer Einw. von Platinchlorid in verd. Salzsäure 6(oder 7)-Methyl-9.10-dihydro-alloxazin (S. 498). — $C_{11}H_{12}O_2N_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. — Hydrojodid. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

$CH_3\{C_6H_3<(NH·CH·CO·NH)(NH·CH·NH·CO)>$

3. **β.δ-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-pentan** $C_{13}H_{16}O_2N_4$ = $CH_3·C——C:C(CH_3)·CH_2·C(CH_3):C——C·CH_3$ / N·NH·CO OC·NH·N. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 3-Methyl-pyrazolon-(5) mit 2 Tln. Acetylaceton (WOLFF, *B.* **38**, 3041). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. — Wird von siedendem Wasser allmählich in die Komponenten gespalten und von siedender Natronlauge sehr langsam mit tiefroter Farbe unter Zersetzung gelöst.

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_4$.

1. **3.6-Dioxo-3.6-dihydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2; 3".4":4.5-benzol]** $C_8H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 495.

N<(CH)(NH)>C₆O₂<(NH)(CH)>N

2. **5.7-Dioxo-4.5.6.7-tetrahydro-3.4.6-triaza-1.2-benzo-indolizin, Lactam der 2-Ureido-benzimidazol-carbonsäure-(1), Imid der N.N'-o-Phenylen-guanidin-N.N"-dicarbonsäure** $C_9H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Phenylendiamin bei Einw. von mindestens je 3 Mol Bromcyan und Kaliumdicarbonat in Wasser (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 196, 201). Aus N.N'-o-Phenylen-guanidin (Bd. XXIV, S. 116) beim Behandeln mit je 2 Mol Bromcyan und Kaliumdicarbonat in Wasser oder beim Erhitzen mit Biuret auf 180° (P.). — Prismen oder Blättchen mit Essigsäure (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320°. Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform; löslich in Schwefelsäure und Alkalilaugen, unlöslich in kalten verdünnten Säuren. — Gibt beim Kochen mit 20—25%iger Kalilauge oder 40%igem Barytwasser N.N'-o-Phenylen-guanidin, Kohlendioxyd und Ammoniak. — $KC_9H_5O_2N_4$. Nadeln.

$C_6H_4<(N·CO·NH)(N=C·NH·CO)>$

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Kann auch ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen sein, s. 6 (oder 7)-Methyl-alloxazin, S. 500.

3. **2′.6′-Dioxo-6(oder 7)-methyl-1.4.1′.2′.3′.6′-hexahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-chinoxalin]** [1] [2], **6(oder 7)-Methyl-9.10-dihydro-alloxazin** $C_{11}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Behandeln des entsprechenden Methyl-tetrahydro-alloxazins (S. 497) mit Platinchlorid in verd. Salzsäure (KÜHLING, *B.* **32**, 1652). — Blaßgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit gelber Farbe und grünlichblauer Fluorescenz, unlöslich in Mineralsäuren. Die gelbliche wäßrige Lösung fluoresciert bläulich. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht das entsprechende Methylalloxazin (S. 500). — Silbersalz. Orangegelb.

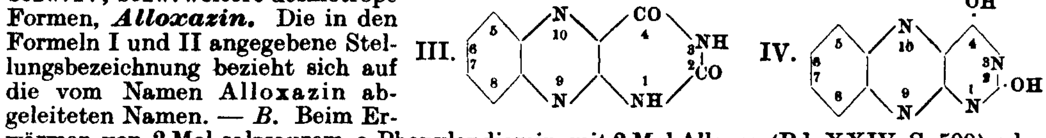
4. **6′.6″-Dioxo-2′.2″-dimethyl-3.6.1′.6′.1″.6″-hexahydro-[dipyrimidino-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol]** [1] bezw. **6′.6″-Dioxy-2′.2″-dimethyl-3.6-dihydro-[dipyrimidino-4′.5′:1.2;4″.5″:4.5-benzol]** [1] („Dioxy-dimethyl-dihydro-naphthotetrazin") $C_{12}H_{12}O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

B. Beim Schütteln des Dinatriumsalzes des Succinylobernsteinsäure-diäthylesters (Bd. X, S. 894) mit Acetamidin (Bd. II, S. 185) (BOGERT, DOX, *Am. Soc.* **27**, 1304). — Niederschlag. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Mineralsäuren, löslich in Ammoniak mit blauer Fluorescenz. — $Na_2C_{12}H_{10}O_2N_4 + 6H_2O$. Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak. Löslich in heißem Wasser mit blauer Fluorescenz.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2N_4$.

1. *2′.6′-Dioxo-1′.2′.3′.6′-tetrahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-chinoxalin]* [1] bezw. *2′.6′-Dioxy-[pyrimidino-4′.5′:2.3-chinoxalin]* [1] $C_{10}H_6O_2N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, ***Alloxazin.*** Die in den Formeln I und II angegebene Stellungsbezeichnung bezieht sich auf die vom Namen Alloxazin abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol salzsaurem o-Phenylendiamin mit 2 Mol Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) oder 1 Mol Alloxantin (Syst. No. 4172) in Wasser oder Alkohol (KÜHLING, *B.* **24**, 2364; MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 481). — Graugrünes Pulver (M., L.). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (K.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther; löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten (K.). — $Na_2C_{10}H_4O_2N_4$. Gelbe Nadeln (M., L.).



1(oder 3)-Methyl-alloxazin $C_{11}H_8O_2N_4$, Formel V oder VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Kochen von o-Phenylendiamin-hydrochlorid und symm. Dimethylalloxantin (S. 558) in Wasser (KÜHLING, *B.* **24**, 3030). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Bräunt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalicarbonaten.

1.3-Dimethyl-alloxazin $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Tetramethylalloxantin (S. 559) in Wasser (KÜHLING, *B.* **24**, 2367). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 236°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol.

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2] Kann auch ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen sein, s. 6(oder 7)-Methyl-alloxazin, S. 500.

2. *5'.6'-Dioxo-1'.4'.5'.6'-tetrahydro-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin]* [1]), *N.N'-Oxalyl-[2.3-diamino-chinoxalin]* bezw. *5'.6'-Dioxy-[pyrazino-2'.3':2.3-chinoxalin]* [1]) („Dioxy-pyrazino-phenazin") $C_{10}H_6O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 2.3-Diamino-chinoxalin (Bd. XXIV, S. 381) und Oxalsäure auf 160° (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* 36, 4041). — Gelbliche Krystalle. F: oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, Eisessig und den üblichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilauge und verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; sehr schwer löslich in Soda-Lösung. — $NH_4C_{10}H_5O_2N_4$.

3. *6'.6''-Dioxo-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]* [1]) („4.9-Diketotetrahydro-1.3.6.8-naphthotetrazin") bezw. *6'.6''-Dioxy-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]* [1]) („4.9-Dioxy-1.3.6.8-naphthotetrazin") $C_{10}H_6O_2N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester und Formamid im Rohr auf 200—210° (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* 29, 735). — Amorphes, hellgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Alkalilauge.

4. *6'.6''-Dioxo-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]* [1]) („4.6-Diketotetrahydro-1.3.7.9-naphthotetrazin") bezw. *6'.6''-Dioxy-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]* [1]) („4.6-Dioxy-1.3.7.9-naphthotetrazin") $C_{10}H_6O_2N_4$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von 4.6-Diamino-isophthalsäure-diäthylester mit überschüssigem Formamid im Rohr auf 200—210° (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* 31, 1075). — Rotgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalilauge.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2N_4$.

1. ***2.6-Dioxo-8-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin (2.6-Dioxy-8-phenyl-purin), 8-Phenyl-xanthin*** $C_{11}H_8O_2N_4$, Formel VII.

1.3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin, 8-Phenyl-theophyllin $C_{13}H_{12}O_2N_4$, Formel VIII, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 1.3-Dimethyl-4-amino-5-benzalamino-uracil (Bd. XXV, S. 495) mit Eisenchlorid in siedendem Alkohol (TRAUBE, NITHACK, *B.* 39, 233). — Tafeln (aus Eisessig). Verändert sich beim Erhitzen auf 300° nicht. Unlöslich in Alkohol und Wasser; löslich in warmer Alkalilauge.

7(oder 9)-Benzyl-6-oxo-2-imino-8-phenyl-tetrahydropurin (7(oder 9)-Benzyl-6-oxy-2-amino-8-phenyl-purin), 7(oder 9)-Benzyl-8-phenyl-guanin $C_{18}H_{15}ON_5$, Formel IX oder X, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.5.6-Triamino-pyrimidon-(4) (Bd. XXV, S. 481) bezw. 2.6-Diamino-5-benzalamino-pyrimidon-(4) (Bd. XXV, S. 495) bei längerem Erhitzen mit 2 bezw. 1 Mol Benzaldehyd auf 180° (TRAUBE, NITHACK, *B.* 39, 235). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol.

3-Methyl-7(oder 9)-benzyl-8-phenyl-xanthin $C_{19}H_{16}O_2N_4$, Formel XI oder XII, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-Methyl-5-benzalamino-barbitursäure-

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

imid-(6) (Bd. XXV, S. 495) mit Benzaldehyd auf 180° (TRAUBE, NITHACK, *B.* **39**, 229). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe.

1.3-Dimethyl-7(oder 9)-benzyl-8-phenyl-xanthin $C_{20}H_{18}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit 2 Mol Benz-

```
     CH3·N—CO                                   CH3·N—CO
I.   OC  C—N(CH2·C6H5)\                 II.     OC  C——————————N\
     CH3·N—C——————————N//C·C6H5                 CH3·N—C—N(CH2·C6H5)/C·C6H5
```

aldehyd auf 180° oder beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-5-benzalamino-barbitursäure-imid-(4) (Bd. XXV, S. 495) mit 1 Mol Benzaldehyd (TRAUBE, NITHACK, *B.* **39**, 232). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 221° (Zers.).

2. ***2'.6'-Dioxo-6(oder 7)-methyl-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-chinoxalin]*** [1] [2], ***6(oder 7)-Methyl-alloxazin*** $C_{11}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Alloxan oder Alloxantin (S. 556) in Wasser oder Alkohol (KÜHLING, *B.* **24**, 2365). Bei der Oxydation von 6(oder 7)-Methyl-9.10-dihydro-alloxazin (S. 498) mit Salpetersäure (K., *B.* **32**, 1653). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf dem Wasserbad 6 (oder 7)-Methyl-9.10.11.12-tetrahydro-alloxazin (S. 497) (K., *B.* **32**, 1651).

```
        /\  /N\  /CO\
CH3{  |  ||   |    NH
        \/  \N/  \NH/CO
```

1.6(oder 1.7 oder 3.6 oder 3.7)-Dimethyl-alloxazin [1] $C_{12}H_{10}O_2N_4$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit symm.

```
            /\  /N\  /CO\                          /\  /N\  /CO\
III. CH3{  |  ||   |    NH               IV. CH3{  |  ||   |    N·CH3
            \/  \N/  \N(CH3)/CO                    \/  \N/  \NH/CO
```

Dimethylalloxantin (S. 558) in Wasser (KÜHLING, *B.* **24**, 3030). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Bräunt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

1.3.6 (oder 1.3.7)-Trimethyl-alloxazin [1] $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Tetramethylalloxantin (S. 559) in Wasser (KÜHLING, *B.* **24**, 2367). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 205—210°. Löst sich in etwa 4000 Tln. siedendem Wasser.

```
        /\  /N\  /CO\
CH3{  |  ||   |    N·CH3
        \/  \N/  \N(CH3)/CO
```

3. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2N_4$.

1. ***1.4-Bis-[5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-benzol, 3.3'-p-Phenylen-di-[pyrazolon-(5)]*** $C_{12}H_{10}O_2N_4$ =

```
H2C————C·C6H4·C————CH2
OC·NH·N          N·NH·CO
```

1.4-Bis-[1-phenyl-5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-benzol, 3.3'-p-Phenylen-bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)] $C_{24}H_{18}O_2N_4$ =

```
H2C——————C·C6H4·C——————CH2
OC·N(C6H5)·N          N·N(C6H5)·CO
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Terephthalyldiessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 904) mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 126). — Amorph. Unlöslich in Eisessig, Äther, Essigester, schwer löslich in Alkohol, leicht in Anilin, Nitrobenzol und Xylol. — Dipyridinsalz $C_{24}H_{18}O_2N_4 + 2C_5H_5N$. Prismen (aus Pyridin + Äther). Verfärbt sich bei 260° und schmilzt bei 284—285°. Gibt beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen das Pyridin ab.

2. ***6'.6''-Dioxo-2'.2''-dimethyl-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 4''.5'':4.5-benzol]*** [2] („4.9-Diketo-2.7-dimethyl-tetrahydro-1.3.6.8-naphthotetrazin") bezw. ***6'.6''-Dioxy-2'.2''-dimethyl-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 4''.5''.4.5-benzol]*** [2] („4.9-Dioxy-2.7-dimethyl-1.3.6.8-naphthotetrazin") $C_{12}H_{10}O_2N_4$, Formel I bezw. II (S. 501), bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von

---

[1]) Kann auch ein Gemisch dieser isomeren Verbindungen sein (KARRER, MUSANTE, *Helv.* **18** [1935], 1135).

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 200° (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 736). — Grünlichgelbes, amorphes Pulver. Schmilzt oberhalb 325°.

1'.1''-Diisoamyl-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 4'':5'':4.5-benzol] $C_{22}H_{30}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C{=}N\cdot(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\cdot CO{>}C_6H_2{<}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 ; N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-bis-isoamylamid (Bd. XIV, S. 560) mit verd. Kalilauge (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 737). — Blaßgelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (korr.). — Gibt mit Brom in Acetanhydrid gelbliche, bei ca. 290° schmelzende Krystalle.

1'.1''-Diphenyl-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 4''.5'':4.5-benzol] $C_{24}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3\cdot C{=}N\cdot C_6H_5\cdot N\cdot CO{>}C_6H_2{<}CO\cdot N\cdot C_6H_5 ; N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Bisacetanthranils der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4641) mit Anilin (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 737). — Gelbgrüne Blättchen. Schmilzt nicht bis 325°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in heißem Nitrobenzol.

[Strukturformel]

3. ***6'.6''-Dioxo-2'.2''-dimethyl-1'.6'.1''.6''-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol]*** [1]) („4.6-Diketo-2.8-dimethyl-tetrahydro-1.3.7.9-naphthotetrazin") bezw. ***6'.6''-Dioxy-2'.2''-dimethyl-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol]*** [1]) („4.6-Dioxy-2.8-dimethyl-1.3.7.9-naphthotetrazin")

III [Strukturformel] IV [Strukturformel] V [Strukturformel]

$C_{12}H_{10}O_2N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester bei längerem Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 200° (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1075). Beim Kochen des Bisacetanthranils (Syst. No. 4641) der Formel V mit verd. Ammoniak (B., K.). — Blaßgelbes, amorphes Pulver. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

6'.6''-Dioxo-1'.2'.1''.2''-tetramethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $CH_3\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\cdot C{=}N{>}C_6H_2{<}CO\cdot N\cdot CH_3 ; N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bisacetanthranil (Syst. No. 4641) der Formel V (s. o) beim Erwärmen mit überschüssiger 33%iger wäßr. Methylamin-Lösung (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1076). — Nadeln (aus Alkohol). F: oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol.

1'.1''-Dipropyl-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{18}H_{22}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\cdot C{=}N{>}C_6H_2{<}CO\cdot N\cdot CH_2\cdot C_2H_5 ; N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bisacetanthranil (Syst. No. 4641) der Formel V (s. o.) beim Erwärmen mit Propylamin in Wasser (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1076). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol.

1'.1''-Diphenyl-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{24}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\cdot C{=}N{>}C_6H_2{<}CO\cdot N\cdot C_6H_5 ; N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bisacetanthranil (Syst. No. 4641) der Formel V (s. o.) beim Kochen mit Anilin (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1076). — Nadeln (aus Alkohol). F: 315°. Unlöslich in Wasser, Eisessig, Äther, Ligroin und Benzol.

1'.1''-Di-β-naphthyl-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{32}H_{22}O_2N_4$ = $C_{10}H_7\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\cdot C{=}N{>}C_6H_2{<}CO\cdot N\cdot C_{10}H_7 ; N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Bisacetanthranil (Syst. No. 4641) der Formel V (S. 501) beim Erhitzen mit β-Naphthylamin (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1076). — Graue, fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 304° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform; schwer löslich in Alkohol mit Fluorescenz.

1'.1''-Diamino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{12}H_{12}O_2N_6$ = $H_2N\cdot N\cdot CO$, $CH_3\cdot C{=}N$ >C_6H_2< $CO\cdot N\cdot NH_2$, $N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bisacetanthranil (Syst. No. 4641) der Formel V (S. 501) beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Wasser (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1077). — Gelbe Schuppen. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol; löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit Diacetbernsteinsäureester in Eisessig 1'.1''-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (s. u.). — Hydrochlorid. Prismen. Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser.

1'.1''-Dianilino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{24}H_{20}O_2N_6$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N\cdot CO$, $CH_3\cdot C{=}N$ >C_6H_2< $CO\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5$, $N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bisacetanthranil (Syst. No. 4641) der Formel V (S. 501) und Phenylhydrazin (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1077). — Amorph. F: oberhalb 320°. Unlöslich in Alkohol.

1'.1''-Bis-benzalamino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{26}H_{20}O_2N_6$ = $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot N\cdot CO$, $CH_3\cdot C{=}N$ >C_6H_2< $CO\cdot N\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$, $N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1'.1''-Diamino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (s. o.) mit Benzaldehyd (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1077). — Gelbe, körnige Krystalle (aus Benzaldehyd). F: oberhalb 350°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Benzaldehyd.

1'.1''-Bis-acetamino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5': 1.2; 5''.4'':4.5-benzol] $C_{16}H_{16}O_4N_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot N\cdot CO$, $CH_3\cdot C{=}N$ >C_6H_2< $CO\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, $N{=}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1'.1''-Diamino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1077). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol.

1'.1''-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] $C_{36}H_{40}O_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1'.1''-Diamino-6'.6''-dioxo-2'.2''-dimethyl-tetrahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] (s. o.) mit Diacetbernsteinsäureester in Eisessig (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 1078). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 268,2° (korr.).

$C_6H_2[<CO\cdot N\cdot N<(C(CH_3){:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(C(CH_3){:}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5), N{=}C\cdot CH_3]_2$

4. *6'.5'' (oder 6'.6'')-Dioxo-5'.6'' (oder 5'.5'')-dimethyl-1'.6'.4''.5'' (oder 1'.6'.1''.6'')-tetrahydro-[dipyrazino-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-benzol]*[1]) bezw. *6'.5'' (oder 6'.6'')-Dioxy-5'.6'' (oder 5'.5'')-dimethyl-[dipyrazino-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-benzol]*[1]) („Dioxy-dimethyl-dichinoxalin") $C_{12}H_{10}O_2N_4$, Formel I oder II

I. OC—NH, $CH_3\cdot C$=N (Benzolring) NH—CO, N=C·CH_3 II. $CH_3\cdot C$=N, OC—NH (Benzolring) NH—CO, N=C·CH_3

bezw. III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit Natriumacetat und überschüssiger Brenztraubensäure (NIETZKI,

III. HO·, CH_3· (N, N) ·OH, ·CH_3 IV. CH_3·, HO· (N, N) ·OH, ·CH_3

MÜLLER, *B.* **22**, 445). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln; löslich in verd. Alkalilauge mit gelbgrüner Fluorescenz. — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen.

5. *1.1;2.2-Diureylen-dihydronaphthalin, „Naphthochinon-(1.2)-diurein"* $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. β-Naphthochinon mit etwa 3 Tln. Harnstoff auf ca. 200° (GRIMALDI, *G.* **27** I, 237). — Farblose Masse. Löslich in konz. Schwefelsäure.

HN<CO>NH, —C—, C<NH/NH>CO, CH=CH

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3

Dinitroderivat $C_{18}H_8O_6N_6 = OC{<}{}^{N(NO_2)}_{N(NO_2)}{>}C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{NH}{>}CO$(?). *B.* Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Salpeterschwefelsäure (GRIMALDI, *G.* **27** I, 239). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4. Phenyl-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Benzal-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{15}H_{16}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$
$N \cdot NH \cdot CO$ $\quad OC \cdot NH \cdot N$ bezw. desmotrope Formen.

Phenyl-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{24}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC$——$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $\quad OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon mit 1 Mol Benzaldehyd auf 60° (LACHOWICZ, *M.* **17**, 357). Bei längerer Einw. von 1 Mol Benzaldehyd auf 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Benzol (L.); beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht das Hydrochlorid (STOLZ, *B.* **28**, 631). Beim Behandeln von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) mit wenig Ammoniak in Alkohol (BETTI, *G.* **36** II, 431). — Gelbliche, mikroskopische Prismen (aus Chloroform + Benzol). Krystallisiert aus Methanol in bei 148° schmelzenden Prismen mit 1 CH_4O (L.), aus Alkohol in Prismen mit $^1/_2$ C_2H_6O vom Schmelzpunkt 165° (L.), 167° (B.). Die krystallösungsmittelfreie Verbindung schmilzt bei 154° unter Rotfärbung (L.) — Gibt beim Erwärmen in Alkohol wieder 1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-pyrazolon-(5) (B.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° entsteht Phenyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 437) (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 372). Liefert bei längerem Erhitzen mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 215—220° 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 192) und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (Bd. XXIII, S. 51) (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 342). — $C_{27}H_{24}O_2N_4 + HCl$. Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus alkoh. Salzsäure). F: 232° (Zers.) (L.). Schwer löslich in Alkohol. — $NH_4C_{27}H_{23}O_2N_4 + {}^1/_2 H_2O$. Rosa Prismen. F: 166° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Die Lösung in Alkohol scheidet das ammoniakfreie Pyrazolon aus (L.). — $C_{27}H_{24}O_2N_4 + C_5H_{11}N$. Prismen mit $^1/_2$ C_2H_6O (aus Alkohol-Pyridin). F: 196° (Zers.) (L.). Schwer löslich in Alkohol.

Phenyl-bis-[2-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Benzal-bis-[2-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{24}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$═══$C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CO$ $\quad OC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und 1 Mol Benzaldehyd auf 160° (MICHAELIS, MAYER, *A.* **338**, 281). — Krystallines Pulver (aus Eisessig oder Alkohol). F: 270°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform.

Phenyl-bis-[2-(4-brom-phenyl)-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Benzal-bis-[2-(4-brom-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{22}O_2N_4Br_2$ =
$CH_3 \cdot C$═══$C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$BrC_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot CO$ $\quad OC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_4Br$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2 Mol 1-[4-Brom-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) und 1 Mol Benzaldehyd bei 160° (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 132). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 273°. Schwer löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform.

Phenyl-bis-[2-(3-nitro-phenyl)-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Benzal-bis-[2-(3-nitro-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{22}O_6N_6$ =
$CH_3 \cdot C$═══$C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot CO$ $\quad OC \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2 Mol 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) und 1 Mol Benzaldehyd bei 160° (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 151). — Krystallpulver. F: 197°.

Phenyl-bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, Phenyl-diantipyryl-methan, 4.4′-Benzal-di-antipyrin $C_{29}H_{28}O_2N_4$ =
$CH_3 \cdot C$═══$C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C$═══$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $\quad OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen (vgl. Diantipyryl). *B.* Aus Antipyrin (Bd. XXIV, S. 27) und Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure (KNORR, *B.* **17**, 2040; *A.* **238**, 160, 214). Beim Erwärmen von 4-[α-Oxy-benzyl]-antipyrin (Bd. XXV, S. 30) mit verd. Salzsäure (MICHAELIS, ENGELHARDT, *B.* **41**, 2672).

— Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther). F: 201° (K.), 202° (M., E.). — Beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung und Zinkchlorid im Rohr auf 120° entsteht Formopyrin (S. 489) (SCHUFTAN, *B.* **28**, 1182). — $C_{29}H_{28}O_2N_4 + 2HCl + 7H_2O$. Nadeln. F: 147° (M., E.). Gibt das Krystallwasser und den Chlorwasserstoff erst oberhalb 130° ab.

Phenyl-bis-[2-p-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[2-p-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{29}H_{28}O_2N_4$ =

$CH_3\cdot C$=====$C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C$=====$C\cdot CH_3$

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2 Mol 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und 1 Mol Benzaldehyd bei 160° (MICHAELIS, *A.* **338**, 314). — Krystallpulver. F: 278°. Unlöslich in Alkohol.

[4-Chlor-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[4-Chlor-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{23}O_2N_4Cl$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit 4-Chlor-benzaldehyd in Benzol (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 376). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform; leicht löslich in Alkalilaugen und Säuren. — Gibt bei längerem Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 145° [4-Chlor-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 437).

[2-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2-Nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{23}O_4N_5$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Benzol (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 376). — Gelbgrüne Krystalle (aus Eisessig). F: 226°. Leicht löslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid [2-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 438).

[3-Nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[3-Nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{23}O_4N_5$ =

$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Benzol (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 376). — Gelbgrüne Krystalle. F: 230°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid [3-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 438).

[3.6-Dichlor-2-nitro-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[3.6-Dichlor-2-nitro-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]

$C_{27}H_{21}O_4N_5Cl_2$ = $CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_2Cl_2\cdot NO_2)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 1-Phenyl-3-methyl-4-[3.6-dichlor-2-nitro-benzal]-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 186) bei der Kondensation von 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 377). — Dunkelgelbe Krystalle. F: 250°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther.

5. Phenyl-bis-[5-oxo-3.4-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[3.4-dimethyl-pyrazolon-(5)] $C_{17}H_{20}O_2N_4$ =

$CH_3\cdot C$——$C(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot (CH_3)C$——$C\cdot CH_3$

$N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5) mit 1 Mol Benzaldehyd auf 200° (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **52**, 40). — Rotgraues Pulver. F: 129° (unscharf). Schwer löslich.

8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_4$.

1. Dioxo-Verbindung $C_{14}H_{12}O_2N_4$, Formel I.

I. $HN\cdot C_6H_4$—$C_6H_4\cdot NH$; OC—NH—NH—CO

II. $HN\cdot C_6H_4$—$C_6H_4\cdot NH$; SC—NH—$N(C_6H_5)$—CS

Verbindung $C_{20}H_{16}N_4S_2$, Formel II. Eine Verbindung, der früher diese Formel erteilt wurde, s. Bd. XV, S. 117.

2. Phenyl-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Benzenyl-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]

$C_{15}H_{14}O_2N_4 =$ $CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(C_6H_5){:}C$——$C\cdot CH_3$
$\quad N\cdot NH\cdot CO \qquad OC\cdot NH\cdot N$.

Phenyl-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Benzenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)]

$C_{27}H_{22}O_2N_4 =$ $CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(C_6H_5){:}C$——$C\cdot CH_3$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenyl-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 437) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Natronlauge oder Ammoniak (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 374). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Die Lösung in Alkalilaugen ist dunkelrot; wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser unverändert gefällt. — $AgC_{27}H_{21}O_2N_4$. Dunkelrote Krystalle. Unlöslich in Wasser.

[4-Chlor-phenyl]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-[4-Chlor-benzenyl]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl =$ $CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(C_6H_4Cl){:}C$——$C\cdot CH_3$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 437) bei Einw. von Phosphorpentachlorid und nachfolgendem Behandeln mit Alkalilauge (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 376). — Gelbrote Nadeln. Sintert bei 185°, schmilzt bei 211°. Die Lösung in Alkalilaugen ist rot.

[2-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-[2-Nitro-benzenyl]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{21}O_4N_5 =$ $CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2){:}C$——$C\cdot CH_3$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus [2-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan (S. 438) (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 377). — Dunkelrote Krystalle. F: 207°. Die Lösung in Alkalilaugen ist rot.

[3-Nitro-phenyl]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-[3-Nitro-benzenyl]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{21}O_4N_5 =$
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2){:}C$——$C\cdot CH_3$
$\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \qquad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, ZILG, *B.* **39**, 377). — Dunkelrote Krystalle. F: 183°. Die Lösung in Alkalilaugen ist rot.

3. 5'.5''-Dioxo-6.6-dimethyl-3-phenyl-3.6.2'.5'.2''.5''-hexahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;4''.3'':4.5-benzol][1] $C_{16}H_{16}O_2N_4$, Formel I.

I. $HN\langle{}^{CO-C}_{NH-C}$ $\diagup CH(C_6H_5)\diagdown$ $\diagdown C(CH_3)_2\diagup$ ${}^{C-CO}_{C-NH}\rangle NH$

II. $C_6H_5\cdot N\langle{}^{CO-C}_{NH-C}$ $\diagup CH(C_6H_5)\diagdown$ $\diagdown C(CH_3)_2\diagup$ ${}^{C-CO}_{C-NH}\rangle N\cdot C_6H_5$

5'.5''-Dioxo-6.6-dimethyl-3.1'.1''-triphenyl-3.6.2'.5'.2''.5''-hexahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;4''.3'':4.5-benzol] $C_{28}H_{24}O_2N_4$, Formel II. *B.* Beim längeren Kochen von 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. X, S. 908) mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1272). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 270°. Kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Wird aus der Lösung in konz. Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Die Lösung in Alkalilauge ist fast farblos.

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_4$.

1. Diphenyldichinon-(3.4;3'.4')-bis-diazid-(3.3') $C_{12}H_6O_2N_4$, Formel I (S. 506), s. Bd. XVI, S. 537.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. 1.1;2.2-Diureylen-acenaphthen, „Acenaphthenchinon-diurein" $C_{14}H_{10}O_2N_4$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Acenaphthenchinon und über-

I. [Strukturformel] II. $OC<^{NH}_{NH}>C—C<^{NH}_{NH}>CO$ (an Acenaphthen-Gerüst) III. $OC<^{NH}_{NH}>C—C<^{N(NO_2)}_{N(NO_2)}>CO$ (an Acenaphthen-Gerüst) (?)

schüssigem Harnstoff auf ca. 270° (AMPOLA, RECCHI, *R. A. L.* [5] **8** I, 217). — Rotbraun. Schmilzt unter Zersetzung bei höherer Temperatur. Sehr schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1.1-Ureylen-2.2-dinitroureylen-acenaphthen (?) $C_{14}H_8O_6N_6$, Formel III. *B.* Man erhitzt 1.1;2.2-Diureylen-acenaphthen mit Salpetersäure (D: 1,52) längere Zeit im Rohr auf 100—110° (AMPOLA, RECCHI, *R. A. L.* [5] **8** I, 218). — Krystallinisches, gelbes Pulver (aus verd. Essigsäure). Schmilzt nicht bis 300°. Ziemlich leicht löslich in Essigsäure und Alkohol.

3. Dilactam der 2.5-Dihydrazono-7-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-dicarbonsäure-(1.4) (?) („Hexahydrobenzo-benzal-dipyrazolon") $C_{15}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Hexahydrobenzodipyrazolon (S. 494) mit Benzaldehyd auf 120—130° (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 472; *J. pr.* [2] **51**, 65). — Rotgelbes Pulver. — Schmilzt nicht bis 280°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$$HN<^{N=C———CH_2}_{CO—C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C—CO}>NH\ (?)\quad H_2C———C=N$$

4. 2.2'-Dioxo-4.5-diphenyl-hexahydro-[imidazolo-4'.5':4.5-imidazol][1]**), α.α';α.α'-Diureylen-dibenzyl, 7.8-Diphenyl-acetylendiurein** (Tolanharnstoff) $C_{16}H_{14}O_2N_4 = OC<^{NH—C(C_6H_5)—NH}_{NH—C(C_6H_5)—NH}>CO$. *B.* Aus Benzil und Harnstoff beim Erhitzen auf 220° (ANGELI, *G.* **19**, 563; BILTZ, *B.* **40**, 4814) oder in alkoh. Lösung auf 170—175° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 133; B., *B.* **40**, 4815). Entsteht ferner aus Benzil beim Erhitzen mit N.N-Dimethyl-harnstoff auf 195° (B., *B.* **41**, 172). Man erhitzt 4.5-Dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) (Bd. XXV, S. 72) auf 220° (B., *A.* **368**, 175) oder läßt in alkoholisch-wäßriger Salzsäure Harnstoff darauf einwirken (B., *A.* **368**, 250). — Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 310° (ANG.), bei 360° (B., *B.* **40**, 4815), ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer in warmem Alkohol, leicht löslich in kochendem Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure (ANG.). — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man bei 140° 1.3-Diacetyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein, bei 240° 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) (Bd. XXIV, S. 211) (ANG.; B., *B.* **40**, 4816).

1-Methyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein $C_{17}H_{16}O_2N_4 = OC<^{NH—C(C_6H_5)—N(CH_3)}_{NH—C(C_6H_5)———NH}>CO$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) in Alkohol mit N-Methyl-harnstoff und Brom (BILTZ, *A.* **368**, 250). Beim Aufbewahren von 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) mit Harnstoff und Brom in Alkohol (B.). Aus krystallalkoholhaltigem 4.5-Diäthoxy-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) (Bd. XXV, S. 73) und N-Methylharnstoff in siedender alkoholischer Salzsäure (B.). Aus 1-Methyl-4.5-dioxy-4.5-diphenylimidazolidon-(2) beim Kochen mit Harnstoff in alkoh. Salzsäure (B.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 340° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol.

1.3-Dimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein $C_{18}H_{18}O_2N_4 = OC<^{NH—C(C_6H_5)—N(CH_3)}_{NH—C(C_6H_5)—N(CH_3)}>CO$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) in absol. Alkohol mit Harnstoff und Brom (BILTZ, *A.* **368**, 252). In geringer Menge aus 4.5-Dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) und N.N'-Dimethyl-harnstoff (B.). Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) mit Harnstoff in Eisessig oder in absol. Alkohol unter Zusatz von konz. Salzsäure (B.). — Säulen oder Blättchen (aus Eisessig). Bleibt bis 365° unverändert. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1.4 - Dimethyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{18}H_{18}O_2N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup NH{-\!\!-\!\!-}C(C_6H_5){-}N(CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3){-}C(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}NH\diagup\end{matrix}CO$$

B. Entsteht neben 1.6-Dimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein beim Kochen von 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) (Bd. XXIV, S. 211) mit N-Methyl-Harnstoff und Brom in absol. Alkohol oder von 1-Methyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) (Bd. XXV, S. 73) mit N-Methyl-harnstoff und konz. Salzsäure in absol. Alkohol (BILTZ, *A.* **368**, 255). — Rhomboeder (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). Bleibt bis 365° unverändert. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sonst sehr schwer löslich oder unlöslich.

1.6 - Dimethyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{18}H_{18}O_2N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup N(CH_3){-}C(C_6H_5){-}N(CH_3)\diagdown \\ \diagdown NH{-\!\!-\!\!-}C(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}NH\diagup\end{matrix}CO$$

B. s. o. im Artikel 1.4-Dimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein. Man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder mit Hilfe der Acetylverbindung (BILTZ, *A.* **368**, 257). — Tafeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 345° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, sonst schwer löslich.

1.3.4 - Trimethyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{19}H_{20}O_2N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup NH{-\!\!-\!\!-}C(C_6H_5){-}N(CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3){-}C(C_6H_5){-}N(CH_3)\diagup\end{matrix}CO$$

B. Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-imidazolon-(2) mit N-Methyl-harnstoff und Brom in absolutem Alkohol (BILTZ, *A.* **368**, 259). Beim Kochen von 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) und N-Methyl-harnstoff in Alkohol unter Zusatz von konz. Salzsäure oder in Eisessig; ebenso aus 1-Methyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) und N.N'-Dimethyl-harnstoff (B.). — Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol.

1 - Äthyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{18}H_{18}O_2N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup NH{-}C(C_6H_5){-}N(C_2H_5)\diagdown \\ \diagdown NH{-}C(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}NH\diagup\end{matrix}CO$$

B. Beim Aufbewahren von 1-Äthyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) mit Harnstoff in absol. Alkohol + konz. Salzsäure (BILTZ, *A.* **368**, 234). — Nadeln (aus Aceton). F: 284—285° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton, kaum löslich in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

3.4 - Dimethyl - 1 - acetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{20}H_{20}O_3N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup NH{-\!\!-\!\!-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3){-}C(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}N(CH_3)\diagup\end{matrix}CO$$

B. Beim Kochen von 1.6-Dimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* **368**, 258). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 272—273° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin.

3.4.6 - Trimethyl - 1 - acetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{21}H_{22}O_3N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup N(CH_3){-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3){-}C(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}N(CH_3)\diagup\end{matrix}CO$$

B. Aus 1.3.4-Trimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* **368**, 260). — Krystalle (aus Benzol). F: 234°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

1.3 - Diacetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{20}H_{18}O_4N_4$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup NH{-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown NH{-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagup\end{matrix}CO$$

B. Beim Erhitzen von 7.8-Diphenyl-acetylendiurein mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 140° (ANGELI, *G.* **19**, 565; BILTZ, *B.* **40**, 4816). — Prismen (aus Alkohol), Blättchen (aus Eisessig), Nadeln, Prismen oder Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt bei 299—301° (B.), 266° (A.) unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigester mit violetter Fluorescenz (A.). — Spaltet bei der Einw. von alkoh. Natronlauge die Acetylgruppen ab (B.).

4 (oder 3) - Methyl - 1.3 (oder 1.4) - diacetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein

$$C_{21}H_{20}O_4N_4 = OC\begin{matrix}\diagup NH{-\!\!-\!\!-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3){-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagup\end{matrix}CO \text{ oder}$$

$$OC\begin{matrix}\diagup NH{-\!\!-\!\!-\!\!-}C(C_6H_5){-}N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CO\cdot CH_3){-}C(C_6H_5){-\!\!-\!\!-}N(CH_3)\diagup\end{matrix}CO,$$

vielleicht Gemisch beider Isomeren. — *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BILTZ, *A.* **368**, 251). — Krystalle (aus Benzol). F: 240° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol.

4.6 - Dimethyl - 1.3 - diacetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{22}H_{22}O_4N_4$ =

$$OC\begin{array}{l}\diagup N(CH_3)-C(C_6H_5)-N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CH_3)-C(C_6H_5)-N(CO\cdot CH_3)\diagup\end{array}CO$$

B. Man erhitzt 1.3-Dimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 160° (BILTZ, *A.* **368**, 254). — Blätter (aus Benzol). F: 225°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol und Aceton.

3.6 - Dimethyl - 1.4 - diacetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein $C_{22}H_{22}O_4N_4$ =

$$OC\begin{array}{l}\diagup N(CH_3)-C(C_6H_5)-N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CO\cdot CH_3)-C(C_6H_5)-N(CH_3)\diagup\end{array}CO$$

B. Beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 150—160° (BILTZ, *A.* **368**, 256). — Blättchen (aus Benzol). F: 230°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol, kaum löslich in Ligroin.

4 (oder 3) - Äthyl - 1.3 - (oder 1.4) - diacetyl - 7.8 - diphenyl - acetylendiurein

$$C_{22}H_{22}O_4N_4 = OC\begin{array}{l}\diagup NH-C(C_6H_5)-N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(C_2H_5)-C(C_6H_5)-N(CO\cdot CH_3)\diagup\end{array}CO \text{ oder}$$

$$OC\begin{array}{l}\diagup NH-C(C_6H_5)-N(CO\cdot CH_3)\diagdown \\ \diagdown N(CO\cdot CH_3)-C(C_6H_5)-N(C_2H_5)\diagup\end{array}CO$$

B. Aus 1-Äthyl-7.8-diphenyl-acetylendiurein beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BILTZ, *A.* **368**, 235). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 220° (Zers.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Eisessig und Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform.

7.8 - Bis - [4 - brom - phenyl] - acetylendiurein $C_{16}H_{12}O_2N_4Br_2$ =

$$OC\begin{array}{l}\diagup NH-C(C_6H_4Br)-NH\diagdown \\ \diagdown NH-C(C_6H_4Br)-NH\diagup\end{array}CO$$

B. Beim Aufbewahren von Benzil mit Harnstoff und Brom in Eisessig-Lösung (BILTZ, *B.* **41**, 1767). Aus 4.4'-Dibrom-benzil und Harnstoff bei vorsichtigem Verschmelzen oder beim Kochen in Eisessig (B., *B.* **41**, 1766). Man kocht Benzoin oder 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) oder 4.5-Bis-[4-brom-phenyl]-imidazolon-(2) mit Harnstoff und Brom in Eisessig (B., *B.* **41**, 1763, 1766). Beim Erhitzen von 4.5-Dioxy-4.5-bis-[4-brom-phenyl]-imidazolidon-(2) auf 150—180° (B., *A.* **368**, 211). — Krystalle (aus Eisessig oder aus Eisessig + Alkohol). Zersetzt sich bei 360° (B., *B.* **41**, 1766).

7.8-Diphenyl-2.5-dithio-acetylendiurein $C_{16}H_{14}N_4S_2 = SC\begin{array}{l}\diagup NH-C(C_6H_5)-NH\diagdown \\ \diagdown NH-C(C_6H_5)-NH\diagup\end{array}CS$.

B. Aus Benzil und Thioharnstoff beim Erhitzen auf 145° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 134) oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BILTZ, *B.* **42**, 1795). — Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 307° (B.). Sehr schwer löslich in Alkohol (A., G.), unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (B.).

5. 2.2'-p-Xylylen-bis-[4-methyl-pyrimidon-(6)] bezw. **2.2'-p-Xylylen-bis-[6-oxy-4-methyl-pyrimidin]** $C_{18}H_{18}O_2N_4$ =

$$HC\begin{array}{l}\diagup C(CH_3)\cdot N\diagdown \\ \diagdown CO-NH\diagup\end{array}C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C\begin{array}{l}\diagup N\cdot C(CH_3)\diagdown \\ \diagdown NH-CO\diagup\end{array}CH \text{ bezw.}$$

$$HC\begin{array}{l}\diagup C(CH_3)\cdot N\diagdown \\ \diagdown C(OH):N\diagup\end{array}C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C\begin{array}{l}\diagup N\cdot C(CH_3)\diagdown \\ \diagdown N:C(OH)\diagup\end{array}CH \text{ bezw. weitere desmotrope Formen.}$$

B. Beim Behandeln von salzsaurem p-Phenylendiessigsäure-bis-iminoäthyläther (Bd. IX, S. 875) mit Acetessigester und 10%iger Natronlauge (GLOCK, *B.* **21**, 2661). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_4$.

1. 2''.6''-Dioxo-1''.2''.3''.6''-tetrahydro-[(naphtho-1'.2':2.3)-(pyrimidino-4''.5''(oder 5''.4''):5.6)-pyrazin][1]**, 5.6 (oder 7.8)-Benzo-alloxazin** $C_{14}H_8O_2N_4$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim kurzen Erwärmen einer wäßr. Lösung von Naphthylendiamin-(1.2)-hydrochlorid mit Alloxan (KÜHLING, *B.* **24**,

I. [Strukturformel: Naphthalinring, ankondensiert an Pyrazinring mit N, N; daran Ring mit CO, NH, CO, NH] II. [Strukturformel: Naphthalinring, ankondensiert an Pyrazinring mit N, N; daran Ring mit CO, NH, CO, NH]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2366). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol.

N-Methylderivat $C_{15}H_{10}O_2N_4 = C_{14}H_7O_2N_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung von salzsaurem Naphthylendiamin-(1.2) und symm. Dimethylalloxantin (Syst. No. 4172) (KÜHLING, *B.* **24**, 3031). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Wird beim Erhitzen auf 300° nicht verändert.

N.N′-Dimethylderivat $C_{16}H_{12}O_2N_4 = C_{14}H_6O_2N_4(CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Tetramethylalloxantin (Syst. No. 4172) mit Naphthylendiamin-(1.2)-hydrochlorid in Wasser (KÜHLING, *B.* **24**, 3029). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 285°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol.

2. **9.9; 10.10-Diureylen-dihydrophenanthren, „Phenanthrenchinon-diurein"** $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man schmilzt Phenanthrenchinon mit Harnstoff im Ölbade bei 250° (GRIMALDI, *G.* **27** I, 232). — Amorphes Pulver. Zeigt keinen Schmelzpunkt. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln; die Lösung in Schwefelsäure ist amethystfarben und wird allmählich violett; wird aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Unlöslich in Alkalilaugen; beim Erhitzen mit Kalilauge bildet sich Ammoniak.

$C<{NH \atop NH}>CO$; $C<{NH \atop NH}>CO$

9.9-Ureylen-10.10-dinitroureylen-dihydrophenanthren (?) $C_{16}H_{10}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Phenanthrenchinon-diurein mit Salpeter-Schwefelsäure (GRIMALDI, *G.* **27** I, 234). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 300°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in heißem Alkohol.

$C<{N(NO_2) \atop N(NO_2)}>CO$; $C<{NH \atop NH}>CO$ (?)

9.9; 10.10-Bis-thioureylen-dihydrophenanthren, „Phenanthrenchinon-dithiourein" $C_{16}H_{12}N_4S_2 = C_{14}H_8\left(<{NH \atop NH}>CS\right)_2$. *B.* Man erhitzt Phenanthrenchinon mit Thioharnstoff auf 200—210° (GRIMALDI, *G.* **27** I, 245). — Rotes Krystallpulver (aus konz. Schwefelsäure durch Wasser). Schmilzt oberhalb 320° unter Zersetzung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_4$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2N_4$.

1. ***Bis-[4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)]-methan, 2.2′-Methylen-bis-chinazolon-(4)*** $C_{17}H_{12}O_2N_4 = C_6H_4<{CO\cdot NH \atop N=C}$—$CH_2$—${HN\cdot CO \atop C=N}>C_6H_4$.

Bis-[3-(2-carboxy-phenyl)-4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)]-methan, 2.2′-Methylen-bis-[3-(2-carboxy-phenyl)-chinazolon-(4)] $C_{31}H_{20}O_6N_4 = C_6H_4<{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \atop N=C}$—$CH_2$—${HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CO \atop C=N}>C_6H_4$. *B.* Bei der Kondensation von Anthranilsäure mit Malonester (NIEMENTOWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1902**, 234; *C.* **1902** II, 122; Priv.-Mitt.). — Gelbliche Nadeln. F: ca. 275° (Aufschäumen). Schwer löslich in Eisessig. — Beim Kochen der alkal. Lösung entsteht Malonyl-bis-[anthranoyl-anthranilsäure] (Bd. XIV, S. 360).

2. ***6.6′-Diacetyl-[di-indiazen-spiran-(3.3′)], 4.4′-Diacetyl-2.α; 2′.α-bisazo-diphenylmethan*** $C_{17}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 2.2′-Diamino-4.4′-diacetyl-diphenylmethan (Bd. XIV, S. 176) in schwefelsaurer Lösung bei 60° (DUVAL, *C. r.* **146**, 1408; *Bl.* [4] **7**, 860). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Pyridin). Zersetzt sich gegen 300°. Schwer löslich in Eisessig und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird bei kurzem Erhitzen mit 40%iger Schwefelsäure auf 100—105° in o-Oxy-endo-azo-p.p-diacetyl-diphenylmethan (Bd. XXV, S. 79) verwandelt (D., *Bl.* [4] **7**, 921).

$CH_3\cdot CO\cdot$; C; N; N; N; N; $CH_3\cdot CO\cdot$

2. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{14}O_2N_4$.

1. *5.5′ - Dioxo - 3.3′ - diphenyl - dipyrazolinyl - (4.4′)* $C_{18}H_{14}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}CH\text{—}HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ \quad \overset{\|}{N}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}O \quad O\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

5.5′-Dioxo-1.3.1′.3′-tetraphenyl-dipyrazolinyl-(4.4′), „Bis-diphenylpyrazolon"

$$C_{30}H_{22}O_2N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{————}CH\text{—}HC\text{————}C\cdot C_6H_5 \\ \quad \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}O \quad O\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 1-Anilino-2.5-diphenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester bei kurzem Erwärmen von β- oder γ-Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester mit Phenylhydrazin und Eisessig (Knorr, Schmidt, *A.* **293**, 108; vgl. Kn., Scheidt, *B.* **27**, 1168). Man erhitzt 5-Oxo-3-phenyl-1.2-dithiol (Bd. XIX, S. 134) längere Zeit mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 130—180° (Baumann, Fromm, *B.* **30**, 116). Beim Kochen von 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) mit Phenylhydrazin (Kn., Klotz, *B.* **20**, 2548). — Krystalle. F: 316—317° (Kn., Schmidt), 320° (Zers.) (Kn., Scheidt). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilauge (B., F.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 220—225° 1.3.1′.3′-Tetraphenyl-dipyrazolyl-(4.4′) (S. 381) (Stoermer, Martinsen, *A.* **352**, 341).

2. *α.β - Bis - [4 - oxo - 3.4 - dihydro - phthalazyl - (1)] - äthan, 1.1′ - Äthylen - bis - phthalazon-(4)* $C_{18}H_{14}O_2N_4$, Formel I (R = H).

I. [Strukturformel: zwei Phthalazon-Ringe, verbunden durch C·CH₂·CH₂·C; OC, N(R), N]

α.β-Bis-[3-phenyl-4-oxo-3.4-dihydro-phthalazyl-(1)]-äthan, 1.1′-Äthylen-bis-[3-phenyl-phthalazon-(4)] $C_{30}H_{22}O_2N_4$, Formel I (R = C_6H_5). *B.* Beim Kochen von Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. X, S. 915) mit Alkohol und Phenylhydrazin (Roser, *B.* **18**, 804). — Prismen (aus Essigsäure). F: 236—237° (Ro.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (Ro.). — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert (Ro.). Chromsäure und Eisessig greifen nur langsam an; Salpetersäure liefert das Nitrosodinitroderivat (s. u.) (Reissert, Engel, *B.* **38**, 3290).

Nitrosodinitroderivat $C_{30}H_{19}O_7N_7 = C_{30}H_{19}O_2N_4(NO)(NO_2)_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (Reissert, Engel, *B.* **38**, 3290). — F: 316—318°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür eine bei 251—253° schmelzende Base.

α.β-Bis-[3-(4-nitro-phenyl)-4-oxo-3.4-dihydro-phthalazyl-(1)]-äthan, 1.1′-Äthylen-bis-[3-(4-nitro-phenyl)-phthalazon-(4)] $C_{30}H_{20}O_6N_6$, Formel I (R = $C_6H_4\cdot NO_2$). *B.* Beim Kochen von Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. X, S. 915) mit 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoh. Lösung (Reissert, Engel, *B.* **38**, 3290). — Krystalle. F: oberhalb 350°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3. *α.β-Bis-[4-oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(2)]-äthan, 1.1′-Äthylen-bis-chinazolon-(4)* $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4\langle\begin{array}{l}CO\cdot NH \\ N{=}\overset{|}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot\overset{|}{C}{=}N\end{array}\rangle C_6H_4$ (HN·CO) bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Anthranilsäure mit Äthylendicyanid auf 150° (König, *J. pr.* [2] **69**, 23). — Gelbliche Nädelchen mit $1H_2O$ (aus Essigsäure). Wird bei 190—200° wasserfrei. F: oberhalb 310°. Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Eisessig, sehr schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nädelchen. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in warmem Methylalkohol. — $C_{18}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich oberhalb 300°.

3. Bis-[5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4′-Methylen-bis-[3-phenyl-pyrazolon-(5)] $C_{19}H_{16}O_2N_4$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{———}CH\cdot CH_2\cdot HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ \quad \overset{\|}{N}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}O \quad O\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol Methylen-bis-benzoylessigsäure-diäthylester (Präparat von Knoevenagel, Schmidt) (Bd. X, S. 916) und 2 Mol Hydrazinhydrat (Rabe, Elze, *A.* **323**, 107). — Blättchen (aus Alkohol). F: 280° (Zers.). Löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_4$.

1. $N^1.N^9;N^5.N^{10}$-Dicarbonyl-[1.5-diamino-anthrachinon-diimid] $C_{16}H_8O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon und Urethan in Nitrobenzol in Gegenwart von Zinkchlorid (Höchster Farbwerke, D.R.P. 205035; *C.* **1909** I, 327; *Frdl.* **9**, 740). — Braunrotes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Salzsäure ist rot; die Lösungen in Alkalilaugen und konz. Schwefelsäure sind orange; die schwefelsaure Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2N_4$.

1. ***5.5'-Dioxo-3.3'-diphenyl-dipyrazolinyliden-(4.4'), Bis-[3-phenyl-pyrazol-(4)]-indigo***[1], ***„Phenylpyrazolonblau"*** $C_{18}H_{12}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——C═══C——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Eisenchlorid-Lösung (v. Rothenburg, *J. pr.* [2] **52**, 37). — Violettblaue Nädelchen (aus Eisessig).

2. ***5.5'-Dioxo-2.2'-diphenyl-diimidazolinyliden-(4.4')(?), Bis-[2-phenyl-imidazol-(4)]-indigo(?)***[1], ***„Glyoxalinrot"*** $C_{18}H_{12}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C\langle$N——C═══C——N$\rangle C\cdot C_6H_5$ / NH—CO OC—NH (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzamidinhydrochlorid (Bd. IX, S. 280), Natriumäthylat-Lösung und Acetylendicarbonsäureester oder Chlorfumarsäure-diäthylester (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 809). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in Alkalilaugen.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3N_4$ = N——C═══C——N / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C(OH)\cdot O\cdot C(OH)\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Beim Kochen von Glyoxalinrot (s. o.) mit Eisessig (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 810). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 262°. Geht in alkal. Lösung in Glyoxalinrot über.

3. [5-Oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Methenyl-bis-[3-phenyl-pyrazolon-(5)]

$C_{19}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——CH·CH:C——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$

[5-Oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, 4.4'-Methenyl-bis-[1.3-diphenyl-pyrazolon-(5)] $C_{31}H_{22}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——CH·CH:C——$C\cdot C_6H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) auf 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) in alkoh. Lösung (Betti, Mundici, *G.* **36** I, 184). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 249—250°. Schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2N_4$.

1.4-Dioxo-1.4.9.10-tetrahydro-[chinoxalino-2'.3':2.3-phenazin][2]**, 6.13-Dioxo-dihydrofluorindin, Fluorindinchinon-(6.13)** $C_{18}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Man erhitzt 2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-p-chinon (Bd. XIV, S. 139) mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung auf 100°; die zunächst entstehenden farblosen Krystalle oxydieren sich sofort an der Luft (Leicester, *B.* **23**, 2794). — Dunkelgrüne Krystallkörner (aus Methanol + Benzol). Die Lösung in Eisessig ist blau und zeigt Fluorescenz (L., *B.* **23**, 2794). — Wurde als Farbstoff („Istarin") vorgeschlagen (L., *Chem. N.* **74**, 236).

---

[1] Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. Jacobson bei Friedlaender, *B.* **41**, 773.

[2] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_4$.

6'.6''-Dioxo-2'.2''-diphenyl-3.6.1'.6'.1''.6''-hexahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol][1]) bezw. **6'.6''-Dioxy-2'.2''-diphenyl-3.6-dihydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol]** („Dioxy-diphenyl-dihydronaphthotetrazin") $C_{22}H_{16}O_2N_4$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen.

I. $C_6H_5\cdot C{=}N\cdot C(\cdot CH_2\cdot)C\cdot CO\cdot NH$; $HN\cdot CO\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot N{=}C\cdot C_6H_5$

II. $C_6H_5\cdot C{=}N\cdot C(\cdot CH_2\cdot)C\cdot C(OH){=}N$; $N{=}C(OH)\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot N{=}C\cdot C_6H_5$

B. Neben 4.6-Dioxo-2-phenyl-3.4.5.6.7.8-hexahydro-chinazolin (Bd. XXIV, S. 407) beim Behandeln von Succinylobernsteinsäure-diäthylester in 3 Mol Natronlauge mit 2 Mol Benzamidin-hydrochlorid (PINNER, *B.* **22**, 2623, 2625). — Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren. — $Na_2C_{22}H_{14}O_2N_4 + 4H_2O$. Nadeln.

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_4$.

Phenyl-bis-[5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[3-phenyl-pyrazolon-(5)] $C_{25}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$; $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von rohem Benzal-bis-benzoylessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 922, Anm. 4) und Hydrazinhydrat in absolutem Alkohol (RABE, ELZE, *A.* **323**, 108). — Gelbliche, feste Masse. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Phenyl-bis-[5-oxo-1.3-diphenyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[1.3-diphenyl-pyrazolon-(5)] $C_{37}H_{28}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$; $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von überschüssigem 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) mit Benzaldehyd (KNORR, KLOTZ, *B.* **20**, 2548). Aus 1.3-Diphenyl-4-benzal-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Phenylhydrazin oder alkoh. Ammoniak (K., K.). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 220° (K., K.; Höchster Farbw., D.R.P. 42726; *Frdl.* **1**, 212). — Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd wieder 1.3-Diphenyl-4-benzal-pyrazolon-(5) (K., K.).

Phenyl-bis-[1-(4-brom-phenyl)-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Benzal-bis-[1-(4-brom-phenyl)-3-phenyl-pyrazolon-(5)] $C_{37}H_{26}O_2N_4Br_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot HC$——$C\cdot C_6H_5$; $N\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erhitzen von rohem Benzal-bis-benzoylessigsäure-diäthylester (Bd. X, S. 922 Anm. 4) und 4-Brom-phenylhydrazin in absolutem Alkohol auf 100° (RABE, ELZE, *A.* **323**, 109). — F: etwa 290° (Zers.). Löslich in Säuren und Alkalilaugen.

Phenyl-bis-[1.2-dimethyl-5-oxo-3-phenyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, Phenyl-diisoantipyryl-methan, 4.4'-Benzal-di-isoantipyrin $C_{29}H_{28}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot C$═$C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C$═$C\cdot C_6H_5$; $CH_3\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot CO$ $OC\cdot N(CH_3)\cdot N\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoantipyrin (Bd. XXIV, S. 149) und Benzaldehyd bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 183). — Blättchen mit $2H_2O$. Schmilzt bei 70°, erstarrt wieder bei ca. 87° und schmilzt dann wasserfrei bei 213°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Wasser. Mit Säuren entstehen Salze.

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2N_4$.

Verbindung $C_{24}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Formel ist für das Pyrrolblau B (Bd. XXI, S. 438) in Betracht gezogen worden; vgl. indessen PRATESI, *A.* **504** [1933], 258; *R. A. L.* [6] **17** [1933], 954; **18** [1933], 53; *C.* **1937** I, 3779.

[Formel: $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C<$ mit HN, $CH{=}CH$, $C{=}C$, $C{=}C$, NH, $CH{=}CH$ $>C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$]

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_4$.

2.6.8-Trioxo-oktahydropurin $C_5H_6O_3N_4$, Formel I.

1.3.7-Trimethyl-harnsäure-dibromid („Hydroxykaffeindibromid") $C_8H_{10}O_3N_4Br_2$, Formel II. *B.* Aus 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (S. 529) durch Eintragen in kaltes überschüssiges Brom und rasches Verdampfen des Gemisches auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* **215**, 272). — Rote Masse. Sehr unbeständig. — Gibt beim Behandeln mit Alkohol Diäthoxyhydroxykaffein (S. 554).

I. HN—CO / OC CH—NH >CO / HN—CH—NH

II. CH_3·N—CO / OC CBr—N(CH_3) >CO / CH_3·N—CBr——NH

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_4$.

2.6.8-Trioxo-hexahydropurin bezw. **2.6.8-Trioxy-purin** $C_5H_4O_3N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Harnsäure** [1]), **acidum uricum.**

III. HN[1]——[6]CO / OC[2] [5]C—NH[7] >[8]CO / HN[3]——[4]C—NH[9]

IV. N[1]═══[6]C·OH / HO·C[2] [5]C—NH[7] >[8]C·OH / N[3]——[4]C——N[9]

Literatur: E. FISCHER, *B.* **32**, 435; Untersuchungen in der Puringruppe [Berlin 1907]; R. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 153, 159; C. NEUBERG, Der Harn, 1. Teil [Berlin 1911], S. 676; A. SCHITTENHELM in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere [2]), 1. Aufl., Bd. IV, 1. Hälfte [Jena 1911], S. 498, 510, 522, 529; L. PINCUSSEN, ebenda, 2. Aufl., Bd. V [Jena 1925], S. 535, 540; A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER, ebenda, Bd. VIII [Jena 1925], S. 596—624; E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 1093; Bd. IX [Berlin 1915], S. 293; Bd. X [Berlin 1923], S. 127; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., 2. Hälfte [Wiesbaden 1913], S. 1000; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 170, 709; R. FREISE in A. v. LICHTENBERG, F. VOELCKER, H. WILDBOLZ, Handbuch der Urologie, Bd. I, 1. Hälfte [Berlin 1926], S. 686; F. UMBER, Ernährung und Stoffwechselkrankheiten, 3. Aufl. [Berlin 1925], S. 374—500; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 149, 166; E. SCHMITZ in A. BETHE, G. v. BERGMANN, G. EMBDEN, A. ELLINGER, Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie [3]), Bd. IV [Berlin 1929], S. 267; O. FÜRTH, ebenda, Bd. IV, S. 581; O. NEUBAUER, ebenda, Bd. V [Berlin 1928], S. 964; L. KREHL, Pathologische Physiologie, 14. Aufl. [Berlin 1932], S. 175, 671; H. BILTZ, *J. pr.* [2] **145** [1936], 65; Die neuere Harnsäurechemie [Leipzig 1936]. Ältere Literatur: H. RANKE, Beobachtungen und Versuche über die Ausscheidung der Harnsäure beim Menschen [Habil.-Schrift, München 1858]; E. SCHREIBER, Über die Harnsäure unter physiologischen und pathologischen Bedingungen [Stuttgart 1899]; H. VIERORDT, Anatomische, physiologische und physikalische Daten und Tabellen, 3. Aufl. [Jena 1906], S. 336—344. Literatur über Nachweis und Bestimmung s. S. 520 im Abschnitt Analytisches.

Geschichtliches; Konstitution.

Harnsäure wurde 1776 gleichzeitig von SCHEELE und von BERGMAN (s. unter „Vorkommen") in den Blasensteinen und im Harn des Menschen entdeckt. Eine genauere Beschreibung stammt von FOURCROY (*A. ch.* [1] **16** [1793], 113; **27** [1798], 225), der sie zuerst acide lithique, später acide ourique nannte und der sie auch in den Exkrementen der Vögel und im Guano fand (*A. ch.* [1] **56** [1805], 264). Erst 1834 wurde ihre Zusammensetzung

---

[1]) Die Bezeichnung **Isoharnsäure** wurde von BILTZ (*B.* **43** [1910], 3553; *J. pr.* [2] **145** [1936], 162) eingeführt für die Stammkörper von Harnsäure-Derivaten mit abnormer Lage der Doppelbindung, z. B. $\Delta^{4.9}$-Isoharnsäure für den Stammkörper nebenstehender Konstitution. Eine weitere als Isoharnsäure bezeichnete Verbindung s. Bd. XXV, S. 496.

HN—CO / OC CH—NH >CO / HN—C═══N

[2]) Im folgenden als „OPPENHEIMERs Handbuch" zitiert.

[3]) Im folgenden als „BETHEs Handbuch" zitiert.

von LIEBIG (*A.* **10**, 47) und MITSCHERLICH (*Ann. Physik* **33** [1834], 335) ermittelt. Eine eingehende, systematische Untersuchung ihrer Abbaureaktionen wurde von LIEBIG und WÖHLER (*A.* **26**, 241) durchgeführt. 1882 gelang HORBACZEWSKI (*B.* **15**, 2678; *M.* **3**, 796) die erste Synthese der Harnsäure durch Schmelzen von Glykokoll und Harnstoff. Die heute gültige Konstitutionsformel der Harnsäure ist 1875 von MEDICUS (*A.* **175**, 243) aufgestellt und 1884 von E. FISCHER (*B.* **17**, 1779) bewiesen worden. Zur Geschichte der Harnsäure vgl. FI., *B.* **32**, 435. — Zur Frage der Desmotropie vgl. FROMHERZ, HARTMANN, *B.* **69** [1936], 2420; BILTZ, *B.* **69** [1936], 2750.

Vorkommen.

Harnsäure ist, zumeist als Ammoniumsalz oder Mononatriumsalz, im Tierreich außerordentlich verbreitet [1]) und wurde nachgewiesen: Im menschlichen Harn (C. W. SCHEELE, *Kongl. Vet. Acad. Handlingar* [Stockholm] **37** [1776], 327, 331; Opuscula chemica et physica, Bd. II [Leipzig 1789], S. 73, 78; Physische und chemische Werke, deutsche Ausgabe von S. F. HERMBSTÄDT, Bd. II [Berlin 1793], S. 145, 150; T. BERGMAN, *Kongl. Vet. Acad. Handlingar* [Stockholm] **37** [1776], 333; Opuscula physica et chemica, Bd. IV [Leipzig 1787], S. 387; Kleine physische und chymische Werke, deutsche Ausgabe von H. TABOR, Bd. IV [Frankfurt 1788], S. 495; SCHERER, *A.* **42**, 173; HEINTZ, *A.* **55**, 45; BENCE JONES, *Soc.* **15**, 201). In menschlichen Harnsteinen (SCHEELE; BERGMAN; PEARSON, *Phil. Trans.* **1798**, 19, 39; FOURCROY, *Ann. Mus. national d'hist. nat.* **1** [1802], 93; *A. ch.* [1] **16**, 113; **27**, 225; **30**, 57; **32**, 213; HENRY, *Dtsch. Arch. Physiol. [Meckel]* **6** [1820], 356). In den bei der menschlichen Gicht auftretenden Konkretionen in den Gelenken und Sehnenscheiden (WOLLASTON, *Phil. Trans.* **1797**, 386; PEARSON; EBSTEIN, SPRAGUE, *Virchows Arch.* **125** [1891], 210, 216, 219; MATTHES, ACKERMANN, *P. C. H.* **50**, 214). Harnsäure-Konkretionen können auch bei Leukämie auftreten (vgl. VIRCHOW, *Virchows Arch.* **5** [1853], 109). Geringe Mengen Harnsäure finden sich im normalen menschlichen Blut; bei Gicht ist der Harnsäure-Gehalt des Blutes vermehrt (JOEL, *Klin. Wchschr.* **2** [1923], 2212, 2250). Bei vermehrtem Harnsäure-Gehalt des Blutes findet sich Harnsäure auch im Speichel, in verschiedenen Schleimhaut-Sekreten und in den Augenflüssigkeiten (BOUCHERON, *C. r.* **100**, 1308; *C. r. Soc. Biol.* **48** [1896], 454). Über Vorkommen von Harnsäure im menschlichen Schweiß vgl. A. SCHWENKENBECHER in BETHES Handbuch, Bd. IV [Berlin 1929], S. 732. Harnsäure tritt im Harn der Säugetiere infolge weitergehenden Abbaus (vgl. S. 519, 520) meistens nur in geringen Mengen auf (vgl. C. NEUBERG, Der Harn, 1. Teil [Berlin 1911], S. 683); sie wurde beispielsweise nachgewiesen im Harn der Meerkatze (Cercopithecus calitrichus) (PFEIFFER, *B. Ph. P.* **10**, 330), im Hundeharn (SOLOMIN, *H.* **23**, 499; MINKOWSKI, *Ar. Pth.* **41**, 382; vgl. ECKHARD, *A.* **97**, 360), im Katzenharn (MENDEL, BROWN, *Am. J. Physiol.* **3** [1900], 262), im Rinderharn (BRUECKE, *J. pr.* [1] **25**, 254; MITTELBACH, *H.* **12**, 463; vgl. dagegen STOKVIS, *Arch. holl. Beitr. Natur- u. Heilkunde* **2** [1860], 261), im Kälberharn (WÖHLER, *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen* **1849**, 64), im Schweineharn (MI.; SALOMON, *Virchows Arch.* **95** [1884], 529; vgl. dagegen BOUSSINGAULT, *A. ch.* [3] **15**, 99; STO.), im Harn von Schafen und Pferden (MI.), im Kaninchenharn (HORBACZEWSKI, *M.* **12**, 232; vgl. dagegen STO.) und im Harn der Bisamratte (Fiber zibethicus) (GIBSON, *C.* **1903** II, 1013). Ältere Angaben über das Vorkommen von Harnsäure in der Milz, der Lunge, der Leber und dem Gehirn des Rindes (SCHERER, *A.* **73**, 330; v. GORUP-BESANEZ, *A.* **98**, 24; CLOËTTA, *A.* **99**, 291, 303, 304; W. MÜLLER, *A.* **103**, 139) sind auf fermentative Bildung von Harnsäure (S. 515) zurückzuführen; die frischen Organe des Rindes enthalten keine Harnsäure (STADTHAGEN, *Virchows Arch.* **109** [1887], 402; vgl. a. STEUDEL, SUZUKI, *H.* **119** [1922], 167). Harnsäure bildet sich im Organismus des Menschen und der Säugetiere als Umwandlungsprodukt der in den Nucleinsäuren enthaltenen Purin-Derivate. Bei normalen Verhältnissen beträgt die Harnsäure-Ausscheidung des Menschen ca. 0,5—1 g in 24 Stdn., der Harnsäure-Gehalt des menschlichen Blutes 2—4 mg in 100 cm^3; die Harnsäure-Ausscheidung und der Harnsäure-Gehalt des Blutes sind nach Zufuhr von Purin-Derivaten oder Nucleinen oder von nucleinreichen Nahrungsmitteln, z. B. von Fleisch, besonders stark nach Zufuhr von Kalbsthymus, erhöht. Ein bestimmter Teil der Harnsäure-Ausscheidung des gesunden Menschen (0,2—0,5 g in 24 Stdn.) tritt auch bei purin- bezw. nucleinfreier Kost regelmäßig auf und ist auf Umwandlung körpereigener Nucleine zurückzuführen („endogene Harnsäure"); der darüber hinausgehende Anteil der Harnsäure-Ausscheidung ist im wesentlichen durch den Nuclein-Gehalt der Nahrung verursacht („exogene Harnsäure"). Über die Harnsäure-Ausscheidung des Menschen und den Harnsäure-Gehalt des menschlichen Blutes bei normalen Verhältnissen und über Veränderungen der Ausscheidung usw. bei pathologischen Zuständen, namentlich bei Gicht, vgl. die S. 513 zitierten Handbücher; vgl. ferner PLATT, *Am. Soc.* **19**, 382; SCHREIBER, WALDVOGEL, *Ar. Pth.* **42**, 69; MAGNUS-LEVY, *Z. klin. Med.* **36** [1899], 353; SIVÉN,

[1]) In neuerer Zeit ist Harnsäure auch in einigen Pflanzen nachgewiesen worden; vgl. H. STEUDEL, E. PEISER in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, 3. Teil [Wien 1933], S. 379.

Skand. Arch. Physiol. **11** [1901], 123; KIONKA, *C.* **1905** II, 847, 848; FREY, *C.* **1905** II, 848; ROCKWOOD, *Am. J. Physiol.* **12** [1905], 38; BRUGSCH, SCHITTENHELM, *C.* **1907** II, 1545, 1546; MAILLARD, *C. r.* **147**, 711; HANZLIK, HAWK, *J. biol. Chem.* **5** [1909], 355. Über den Einfluß von Purin-Derivaten bezw. von nucleinreicher Nahrung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. z. B. KOSSEL, *H.* **7**, 19; WEINTRAUD, *Berl. klin. Wchschr.* **32** [1895], 405; MINKOWSKI, *Ar. Pth.* **41**, 375; BURIAN, SCHUR, *Pflügers Arch. Physiol.* **80** [1900], 241; **87** [1901], 239; **94** [1904], 273; HALL, BU., *C.* **1902** I, 1169, 1170; KRÜGER, SCHMID, *H.* **34**, 549; SHERMAN, *Am. Soc.* **25**, 1159; PFEIL, *H.* **40**, 1; SOETBEER, *H.* **40**, 25; SCHITTENHELM, BENDIX, *H.* **43**, 367; BLOCH, *Biochem. Centralbl.* **5** [1906], 521, 561, 817, 873; FRANK, SCHITTENHELM, *H.* **63**, 269; DESGREZ, AYRIGNAC, *C. r.* **142**, 850; FAUVEL, *C. r.* **142**, 1292; PLIMMER, DICK, LIEB, *C.* **1909** II, 1266; LEONARD, JONES, *C.* **1909** II, 1755. Durch 2-Phenyl-cinchoninsäure und verwandte Verbindungen wird die Harnsäure-Ausscheidung vermehrt, der Harnsäure-Gehalt des Blutes herabgesetzt (NICOLAIER, DOHRN, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **93** [1908], 331; E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 16, 19; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. von H. H. MEYER und E. P. PICK [Berlin-Wien 1933], S. 519, 577). Über den Einfluß anderer Arzneimittel und Chemikalien auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. z. B. BOHLAND, *C.* **1896** I, 723; ULRICI, *Ar. Pth.* **46**, 321; HUPFER, *H.* **37**, 302; ROCKWOOD, VAN EPPS, *C.* **1907** II, 1802. — Harnsäure bezw. harnsaure Salze finden sich in großen Mengen im Harn bezw. in den Exkrementen der Vögel und dem daraus entstandenen Guano (FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **56**, 264; WOLLASTON, *A. ch.* [1] **76**, 51; LÖWE, *J. pr.* [1] **96**, 409), als Hauptbestandteil in den Exkrementen der Schlangen (PROUT, *Thomsons Annals of Philosophy* **5** [1815], 413; J. DAVY, *Phil. Trans.* **1818**, 305; E. DAVY, *Phil. Mag.* **54** [1819], 305; BACON, *C.* **1909** II, 637) und der Eidechsen (v. SCHREIBERS, *Gilberts Ann. Phys.* **43** [1813], 91; J. D., *Phil. Trans.* **1818**, 306). Im Harn der Schildkröten (J. D., *Phil. Trans.* **1818**, 306; JOHN, *Dtsch. Arch. Physiol. [Meckel]* **3** [1817], 359; STOLTZE, *Dtsch. Arch. Physiol. [Meckel]* **6** [1820], 349; MARCHAND, *J. pr.* [1] **34**, 246; SCHIFF, *A.* **111**, 368). Harnsäure entsteht im Organismus der Vögel und der Reptilien als hauptsächliches Endprodukt des Eiweiß-Stoffwechsels (vgl. A. SCHITTENHELM in OPPENHEIMERS Handbuch, 1. Aufl., Bd. IV, 1. Hälfte [Jena 1911], S. 522; L. PINCUSSEN, ebenda, 2. Aufl., Bd. V [Jena 1925], S. 540; A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER, ebenda, Bd. VIII [Jena 1925], S. 614; O. NEUBAUER in BETHES Handbuch, Bd. V [Berlin 1928], S. 964; vgl. a. z. B. MEISSNER, *Ztschr. f. rationelle Medizin* [3] **31** [1868], 161; H. MEYER, JAFFE, *B.* **10**, 1930; v. KNIERIEM, *Z. Biol.* **13**, 36; KOWALEWSKI, SALASKIN, *H.* **33**, 210; WIENER, *B. Ph. P.* **2**, 65; FRIEDMANN, MANDEL, *Ar. Pth.* Spl.-Band [SCHMIEDEBERG-Festschr.] **1908**, 199). Beim Hahn wird nach peroraler Zufuhr von Hypoxanthin die Harnsäure-Ausscheidung vermehrt (v. MACH, *Ar. Pth.* **24**, 393). Über Harnsäure-Ausscheidung bei niederen Tieren vgl. O. FÜRTH in BETHES Handbuch, Bd. IV [Berlin 1929], S. 581. Harnsäure wurde beispielsweise nachgewiesen: In den Exkrementen von Insekten, Spinnen und Tausendfüßlern (DAVY, *Edinburgh New Philos. J.* **40** [1840], 231, 335; **45** [1848], 17). In den MALPIGHIschen Gefäßen von Blatta orientalis (MCMUNN, *J. Physiology* **7** [1886], 128). In der „grünen Drüse" des Flußkrebses (GRIFFITHS, *Chem. N.* **51**, 121). Im Harn verschiedener Schnecken (MYLIUS, *J. pr.* [1] **20**, 509; DAVY, *Edinburgh New Philos. J.* **45** [1848], 386; VOGEL, REISCHAUER, *N. Repert. Pharm.* **6** [1857], 357; MCMUNN, *J. Physiology* **7** [1886], 344; CUÉNOT, *C. r.* **119**, 539).

Biochemische Bildungsweisen.

Aus Guanin, Adenin und Thymus-nucleinsäure durch Einw. von Sauerstoff in Gegenwart wäßr. Extrakte aus der Leber, Milz und Lunge des Rindes (SCHITTENHELM, *H.* **42**, 256; **43**, 230; **45**, 127, 130, 134, 155; **57**, 23) und aus dem Dünndarm und der Niere des Rindes (SCH., *H.* **45**, 140, 142). Aus Hypoxanthin und Xanthin durch Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von wäßr. Rinderleber-Extrakt (WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 397; SPITZER, *Pflügers Arch. Physiol.* **76** [1899], 196; BURIAN, *H.* **43**, 504) und in Gegenwart von wäßr. Rindermilz-Extrakt (SP.). Über fermentative Harnsäurebildung vgl. noch HORBACZEWSKI, *M.* **10**, 630; **12**, 221, 226; WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 384; *B. Ph. P.* **2**, 80; vgl. dagegen WULFF, *H.* **17**, 634; BURIAN, *H.* **43**, 518. Bei der künstlichen Durchblutung des überlebenden Hundemuskels (BURIAN, *H.* **43**, 538). Entsteht aus Milchsäure und Ammoniak oder aus Arginin bei der künstlichen Durchblutung der überlebenden Gänseleber (KOWALEWSKI, SALASKIN, *H.* **33**, 215, 216). Aus dem roten Pigment der Eidechse Diemyctylus viridescens Rafinesque bei längerem Kochen mit Salzsäure (GRIFFITHS, *C. r.* **119**, 912).

Rein chemische Bildungsweisen.

In geringer Menge beim Verschmelzen von überschüssigem Harnstoff mit Chloressigsäure (HORBACZEWSKI, *M.* **8**, 585), Glykokoll (H., *B.* **15**, 2678; *M.* **3**, 796; **6**, 356) oder Cyanessigsäure (FORMÁNEK, *B.* **24**, 3419) und mit $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure oder $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-milchsäure-amid (H., *M.* **8**, 202, 584). Bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. bei 100° getrockneter

Isodialursäure (Bd. XXV, S. 83) mit 1 Tl. Harnstoff und 6 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BEHREND, ROOSEN, *A.* **251**, 248). Aus dem Natriumsalz des 4-Amino-5-carbäthoxyamino-uracils (Bd. XXV, S. 485) beim Erhitzen auf 180—190° (TRAUBE, *B.* **33**, 3046). Aus Pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 496) beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure bis auf 185° (E. FISCHER, ACH, *B.* **28**, 2474) oder beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (FI., *B.* **30**, 560; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 94283; *C.* **1898** I, 229; *Frdl.* **4**, 1257). Beim Kochen von Isoharnsäure (Bd. XXV, S. 496) mit verd. Salzsäure (FI., TÜLLNER, *B.* **35**, 2564). Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (S. 430) mit 50 Tln. konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (FI., A., *B.* **30**, 2211).

Darstellung.

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der Harnsäure dienen Schlangenexkremente, Vogelexkremente oder Guano. Man löst diese Materialien in Alkalilaugen (BENSCH, *A.* **54**, 190; **58**, 266; TOLLENS, *A.* **175**, 228), Borax-Lösung (G. WETZLAR, Beiträge zur Kenntnis des menschlichen Harns [Frankfurt a. M. 1821], S. 79; BÖTTGER, *Ar.* **59**, 133; ARPPE, *A.* **87**, 237) oder konz. Schwefelsäure (FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **14**, 243, 245; LÖWE, *J. pr.* [1] **96**, 409) und fällt die Harnsäure aus den erhaltenen Lösungen bei Anwendung von Alkalilaugen oder Borax-Lösung durch Ansäuern, bei Anwendung von konz. Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser. Reinigung erfolgt durch Wiederholung oder passende Kombination dieser Verfahren, die je nach der Qualität der Ausgangsmaterialien modifiziert werden können. Vgl. a. BRACONNOT, *A. ch.* [2] **17**, 392; GÖSSMANN, *A.* **99**, 374; ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **98**, 96; GIBBS, *Z.* **1869**, 729; *A. Spl.* **7**, 325. — Isolierung aus Harn: JAFFE, *H.* **10**, 391; GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. [Berlin 1930], S. 129; C. NEUBERG, Der Harn, 1. Teil [Berlin 1911], S. 685; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., 2. Hälfte [Wiesbaden 1913], S. 1038.

Physikalische Eigenschaften.

Mikroskopische Blättchen (durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser), Tafeln (aus Wasser bei langsamem Abkühlen und Verdunsten). Rhombisch pyramidal (*Groth, Ch. Kr.* **3**, 593; vgl. a. ORD, *Z. Kr.* **4**, 620; BRUN, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **7** [1899], 284). Abbildungen von Harnsäure-Krystallen: ORD, *Z. Kr.* **4**, Tafel XIII; NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., 2. Hälfte [Wiesbaden 1913], Tafel III. Zersetzt sich oberhalb 400°, ohne zu schmelzen (KRAFFT, WEINLANDT, *B.* **29**, 2242). D: 1,855 bis 1,893 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1072)[1]). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 462,0 kcal/Mol (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **44**, 390), 462,7 kcal/Mol (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 350). 1 Tl. Harnsäure löst sich in ca. 39500 Tln. Wasser von 18° (HIS, PAUL, *H.* **31**, 29), in ca. 36400 Tln. Wasser von 17° (KLEMPERER, *Verh. Kongr. inn. Med.* **20** [1902], 219) und in ca. 15500 Tln. Wasser von 37° (GUDZENT, *H.* **60**, 26). Ältere Angaben: BENSCH, *A.* **54**, 191; BLAREZ, DENIGÈS, *C. r.* **104**, 1847; BEHREND, ROSEN, *A.* **251**, 251. Verhalten wäßr. Lösungen beim Aufbewahren s. S. 517. Harnsäure ist sehr leicht löslich in wäßr. Lithiumcarbonat-Lösung (LIPOWITZ, *A.* **38**, 352; v. SCHILLING, *A.* **122**, 241; JAHNS, *Ar.* **221**, 514); sie ist auch in wäßr. Lösungen von Lithiumhydroxyd (LIP.), von Lithiumbenzoat (J.), von Natriumcarbonat, Natriumdicarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat (LIP.), von Borax (G. WETZLAR, Beiträge zur Kenntnis des menschlichen Harns [Frankfurt a. M. 1821], S. 79; *Schweigg. J. Chem. Phys.* **33** [1821], 263; BÖTTGER, *Ar.* **59**, 132; LIP.; J.), von Dinatriumphosphat (LIP.; LIEBIG, *A.* **50**, 178; J.), von Trinatriumphosphat (DONATH, *J. pr.* [2] **9**, 179) und von Magnesiumborocitrat (J.) sowie in Blutserum (TAYLOR, *J. biol. Chem.* **1**, 180; BECHHOLD, ZIEGLER, *Bio. Z.* **20**, 188; **64** [1914], 471; GUDZENT, *H.* **63**, 455; *Bio. Z.* **25** [1910], 429) leichter löslich als in Wasser[2]). Die heiß gesättigte Lösung in Lithiumcarbonat-Lösung erstarrt beim Abkühlen gallertartig (v. SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert fällbar (G. WETZLAR, Beiträge zur Kenntnis des menschlichen Harns [Frankfurt a. M. 1821], S. 67); wird aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch 90%igen Alkohol fast quantitativ ausgefällt (KÓSSA, *H.* **47**, 2). Löslichkeit von Harnsäure in 1n-Salzsäure: 0,0236, in 3,75 n-Salzsäure: 0,0263, in 6,4 n-Salzsäure: 0,0375, in 1n-Schwefelsäure: 0,0227, in 3,2 n-Schwefelsäure: 0,0205, in 6,4 n-Schwefelsäure: 0,0183 g in 1 l Lösung (HIS, PAUL, *H.* **31**, 72); 1 Tl. Harnsäure löst sich in 15,5 Tln. 72,5%iger, in 26 Tln. 70,5%iger, in 62,5 Tln. 68,5%iger,

[1]) Neuere Daten: W. KLEMM, L. KLEMM, *A.* **453** [1927], 279.

[2]) Die Harnsäure liegt in diesen Lösungen meist als Monoalkalisalz vor; die Lösungen werden sehr leicht übersättigt und können Harnsäure bezw. Alkaliurat in kolloidaler Form enthalten; die Löslichkeit wird von der $H^{\cdot}$-Konzentration und von der Natur der Kationen sehr stark beeinflußt. Vgl. hierüber z. B. SCHADE, BODEN, *H.* **83** [1913], 347; SCH., *Z. klin. Med.* **93** [1922], 1; LICHTWITZ, *H.* **84** [1913], 416; KOHLER, *Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk.* **17** [1919], 473; KANITZ, *H.* **116** [1921], 96; JUNG, *Helv.* **5** [1922], 688; **6** [1923], 562; *Ar. Path.* **122** [1927], 95; KEESER, ZOCHER, *C.* **1923** III, 1165; HARPUDER, ERBSEN, *Bio. Z.* **148** [1924], 344; H., *Bio. Z.* **148**, 355; S. LANG, H. LANG, *Bio. Z.* **185** [1927], 88.

in 156 Tln. 66,5%iger, in 286 Tln. 62,5%iger und in 320 Tln. 59,5%iger Schwefelsäure (TAFEL, *B.* **34**, 263). 100 Tle. warmes Glycerin lösen 0,74 Tle. Harnsäure (COLASANTI, *Fr.* **22**, 625). 100 cm^3 1%ige wäßr. Hexamethylentetramin-Lösung lösen bei 18° 0,01, bei 37° ca. 0,05 g Harnsäure (NICOLAIER, *Z. klin. Med.* **38** [1899], 366). Wärmetönung der Auflösung in verd. Kalilauge und der Abscheidung aus dem Dikaliumsalz durch Salzsäure: MATIGNON, *Bl.* [3] **11**, 572. Lichtabsorption wäßr. Harnsäure-Lösungen im Ultraviolett: DHÉRÉ, *C. r.* **141**, 721; HARTLEY, *Soc.* **87**, 1809. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°: HIS, PAUL, *H.* **31**, 33; bei 37°: GUDZENT, *H.* **60**, 27. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 18°: $1,51 \times 10^{-6}$ (H., P., *H.* **31**, 38), bei 37°: $2,33 \times 10^{-6}$ (G., *H.* **60**, 32). Harnsäure reagiert in wäßr. Lösung gegen Lackmus, Phenolphthalein und Poirriers Blau sauer, gegen Methylorange alkalisch (BERTHELOT, *C. r.* **132**, 1381). Ist in Gegenwart von Formaldehyd gegen Phenolphthalein als einbasische Säure titrierbar (SÖRENSEN, *Bio. Z.* **7**, 99).

Chemisches Verhalten.

Harnsäure verflüchtigt sich im Kathodenlicht-Vakuum nicht bis 400°; bei dieser Temperatur treten Anzeichen beginnender Zersetzung auf (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2242). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen unter Bildung von Cyanursäure, Cyansäure, Harnstoff, Blausäure und Ammoniak (WÖHLER, *Ann. Phys.* **15** [1829], 625; WÖ., LIEBIG, *A.* **26**, 243; vgl. a. CHEVALLIER, LASSAIGNE, *A. ch.* [2] **13**, 155). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in wäßr. Lösung; hierbei nehmen die Löslichkeit und die elektrische Leitfähigkeit zu (HIS, PAUL, *H.* **31**, 39; GUDZENT, *H.* **60**, 33; vgl. MAGNIER DE LA SOURCE, *Bl.* [2] **23**, 483; BLAREZ, DENIGÈS, *C. r.* **104**, 1848). Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Luftabschluß Dialursäure (Formel I) (Bd. XXV, S. 85), Uroxansäure(?) (Formel II) (Bd. III, S. 767), Kohlendioxyd und Ammoniak (M. DE LA S., *Bl.* [2] **23**, 484; vgl. WÖHLER, *A.* **103**, 118). Gibt bei 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 160—190° Mykomelinsäure (S. 523) (HLASIWETZ, *A.* **103**, 212). Zersetzt sich beim Kochen mit Glycerin unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Ammoniak (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* **1905** II, 118).

I. $HO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\cdot CO\cdot NH}{H_2N\cdot CO\cdot NH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CO_2H}$ III. $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot N:C\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$

Bei der Einw. von Luft auf in verd. Kalilauge gelöste Harnsäure entstehen Uroxansäure (Formel II) (STÄDELER, *A.* **78**, 287; **80**, 119; STRECKER, *A.* **155**, 177; MEDICUS, *A.* **175**, 230; MULDER, *B.* **6**, 1011; **8**, 1291; vgl. NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **24**, 503; BEHREND, *A.* **333**, 147) und geringere Mengen Oxonsäure (Formel III) (Bd. XXIV, S. 451) (ME.). Neutrales Monokaliumurat zersetzt sich bei mehrjährigem Aufbewahren in wäßr. Lösung unter Bildung von Harnstoff (GIGLI, *Ch. Z.* **25**, 741). Über die Zersetzung von Harnsäure bei der Einw. von Luft auf alkalische und ammoniakalische Lösungen vgl. a. FOLIN, SHAFFER, *H.* **32**, 555 Anm. 1, 560. Harnsäure gibt in wäßr. Suspension beim Behandeln mit Ozon Allantoin (Formel IV) (Bd. XXV, S. 474) und Harnstoff (v. GORUP-BESANEZ, *A.* **110**, 94). Liefert beim

IV. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$ V. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ VI. $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot NH}{OC\cdot NH}>CO$

Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkalilauge auf dem Wasserbad Cyanursäure (SCHOLTZ, *B.* **34**, 4130; SCHITTENHELM, WIENER, *H.* **62**, 102; vgl. VENABLE, MOORE, *Am. Soc.* **39** [1917], 1750; WALTERS, WISE, *Am. Soc.* **39**, 2472; VE., *Am. Soc.* **40** [1918], 1099) und Carbonyldiharnstoff (Bd. III, S. 72) (SCHI., WIE.). Gibt mit Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung Allantursäure $H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CO_2H$ (Bd. XXV, S. 475) und Harnstoff (HUGOUNENQ, *C. r.* **132**, 91; vgl. BILTZ, KOBEL, *B.* **54** [1921], 1811, 1815). Harnsäure wird durch trocknes Brom bei 100° nicht verändert, bei 180° teilweise zersetzt (HARDY, *Bl.* [2] **1**, 445; *A. ch.* [4] **2**, 372; BRUHNS, *H.* **16**, 12). Gibt bei Behandlung mit Chlor, Brom oder Jod in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Alloxan (Formel V) (Bd. XXIV, S. 500) und Harnstoff (HA.; VITALI, *C.* **1898** I, 666; vgl. BRUGNATELLI, *A. ch.* [2] **8**, 201). Beim Behandeln mit Brom und Wasser unter mäßiger Erwärmung erhält man Parabansäure (Formel VI) (Bd. XXIV, S. 449) und Oxalsäure (HA.; MAGNIER DE LA SOURCE, *Bl.* [2] **22**, 56). Bei der Einw. von 2 Atomen Jod auf Harnsäure in Gegenwart von 4 Mol Kalilauge entsteht Allantoin (Formel IV) (BRYK, *M.* **15**, 528). Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf Harnsäure: JOLLES, *H.* **29**, 194. Harnsäure liefert beim Behandeln mit einer wäßr. Lösung von Chlor und Chlordioxyd Parabansäure (Formel VI) und Ammoniumchlorid (LJUBAWIN, *A. Spl.* **8**, 80; BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106** [1923], 164). Beim Eintragen von 1 Tl. Kaliumchlorat in ein Gemisch von 4 Tln. Harnsäure und 8 Tln. mäßig starker Salzsäure entstehen Alloxan (Formel V) und Harnstoff (SCHLIEPER, *A.* **55**, 261); LAURENT, GERHARDT (*A.* **68**, 24; *A. ch.* [3] **24**, 176) erhielten beim Behandeln von Harnsäure mit Kaliumchlorat unter nicht näher angegebenen Bedingungen Parabansäure. Über die Einw. von Jodsäure auf Harnsäure vgl. BOUILLET, *Bl.* [3] **25**, 252; MERK, *C.* **1905** II, 1134. Beim Behandeln von in Wasser suspendierter Harn-

säure mit Gemischen von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd entstehen Parabansäure, Oxalsäure und geringe Mengen Alloxan, bei manchen Versuchen auch Harnsäureglykol (Formel VII)

$$\text{VII.}\quad \begin{matrix} HN-CO & \\ OC\quad C(OH)\cdot NH & \\ HN-C(OH)\cdot NH & \end{matrix}{>}CO \qquad \text{VIII.}\quad OC{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}{>}CO\ (?)$$

(S. 553) oder Xanthin; die nach SOKOLOW (Z. **1869**, 78) bei dieser Reaktion auftretende Urinilsäure $C_8H_7O_6N_7$ konnte nicht wieder erhalten werden (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106** [1923], 168). Harnsäure gibt bei der Einw. von Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung geringe Mengen Alloxan (Formel V), in salzsaurer Lösung Alloxantin (Formel VIII) (S. 556), in essigsaurer Lösung Allantoin und Oxalursäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (Bd. III, S. 64), bei längerer Versuchsdauer auch Oxalsäure; die nach GIBBS (*B.* **2**, 341) bei der Einw. von Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung entstehende Stryphninsäure $C_4H_3O_2N_5$ konnte nicht wieder erhalten werden (BI., SCH., *J. pr.* [2] **106**, 165). Harnsäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Alloxan (Formel V) und Harnstoff (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 255, 256; SCHLIEPER, *A.* **55**, 257; vgl. BRUGNATELLI, *A. ch.* [2] **8**, 201), Alloxan, Alloxantin (Formel VIII) und Hydurilsäure (Formel IX) (S. **544**) (SCH., *A.* **56**, 10), Paraban-

$$\text{IX.}\quad OC{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}{>}CH\cdot HC{<}\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{matrix}{>}CO \qquad \text{X.}\quad \begin{matrix} HN-CH_2 & \\ OC\quad CH-NH & \\ HN-CH-NH & \end{matrix}{>}CO$$

säure (Formel VI) (W., L., *A.* **26**, 285; MENSCHUTKIN, *A.* **172**, 74) oder Parabansäurehydrat (Bd. XXIV, S. 450) (TOLLENS, WAGNER, *A.* **166**, 321; T., *A.* **175**, 228). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure und Ammoniak auf heiße wäßrige Harnsäure-Lösung geht das zunächst gebildete Alloxan in Murexid (Bd. XXV, S. 499) über (PROUT, *A. ch.* [2] **11**, 48; KODWEISS, *Ann. Phys.* **19** [1830], 12; W., L., *A.* **26**, 254, 321; vgl. a. VAUQUELIN, *Journ. de Physique* **88** [1819], 456). Beim Abdampfen einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung von Harnsäure in verd. Salpetersäure entsteht Oxalursäure (Bd. III, S. 64) (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 254). Harnsäure liefert beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxyd-Lösung unter häufigerem Schütteln mit Luft Harnstoff und Oxalsäure (LOEW, *J. pr.* [2] **18**, 300). Über die Reduktion von FEHLINGscher Lösung durch Harnsäure vgl. W. MÜLLER, *Pflügers Arch. Physiol.* **27** [1882], 28; vgl. a. BERLIN, *J. pr.* [1] **71**, 184; v. BABO, MEISSNER, *J. pr.* [1] **74**, 120. Harnsäure reduziert frisch gefälltes Silbercarbonat (SCHIFF, *A.* **109**, 66), ammoniakalische Silber-Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *C.* **1903** I, 72) und frisch gefälltes Quecksilberoxyd (AULD, *Soc.* **91**, 1046). Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in siedendem Wasser Allantoin (Formel IV), Harnstoff, Oxalsäure und Kohlendioxyd (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 244). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Harnstoff (LIEBIG, *A.* **5**, 288; TOCHER, *C.* **1902** II, 827). Gibt beim Erwärmen mit Mangandioxyd und Wasser und langsamen Zufügen von Schwefelsäure Parabansäure (Formel VI), beim Erwärmen mit Wasser und Eintragen von Mangandioxyd Allantoin (Formel IV), Harnstoff und Oxalsäure, beim Behandeln mit Mangandioxyd in Gegenwart von sehr wenig Wasser Harnstoff, Oxalsäure und wenig Allantoin (WHEELER, *Z.* **1866**, 746). Bei der Oxydation von Harnsäure mit alkal. Permanganat-Lösung (1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol Harnsäure) erhält man Uroxansäure (Formel II), Allantoin und Oxalsäure (NEUBAUER, *A.* **99**, 218; CLAUS, *B.* **7**, 227; BEHREND, *A.* **333**, 147, 148, 152; BE., SCHULTZ, *A.* **365**, 21, 26; SUNDWIK, *H.* **20**, 336; **41**, 344, 347; vgl. BILTZ, *B.* **43** [1910], 2000 Anm. 1); beim Erwärmen mit einem Überschuß von alkal. Permanganat-Lösung (2 Atome Sauerstoff auf 1 Mol Harnsäure) auf dem Wasserbad bilden sich Biuret und in geringer Menge das Kaliumsalz einer Verbindung $C_5H_7O_4N_5$ (S. 523) (BE., SCHU., *A.* **365**, 27; BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106** [1923], 147). Die Permanganat-Oxydation in schwach saurer Lösung liefert Harnstoff und Oxalsäure (JOLLES, *H.* **29**, 226, 231; **34**, 31; *M.* **21**, 330; *B.* **33**, 1246; **34**, 3786; MAHOWKA, *Ch. Z.* **25**, 1160; RICHTER, *J. pr.* [2] **67**, 274; vgl. dagegen FALTA, *B.* **34**, 2678; **35**, 294; PANZER, *C.* **1903** II, 423). Harnsäure liefert in kalter ammoniakalischer Lösung mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat oder Kaliumferricyanid Allantoin-imid-(4) (Bd. XXV, S. 476), mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumferricyanid 5-Oxy-4.5-diamino-4-ureido-imidazolidon-(2) (Bd. XXIV, S. 452) und 2-Oxo-5-imino-4-amino-4-ureido-imidazolidin (Bd. XXIV, S. 452) (DENICKE, *A.* **349**, 269, 278). Liefert bei der Einw. von Kaliumferricyanid in warmer verdünnter Kalilauge Allantoin und Allantursäure (Bd. XXV, S. 475) (SCHLIEPER, *A.* **67**, 219). Gibt beim Kochen mit Eisenchlorid-Lösung geringe Mengen Harnstoff und Oxalsäure (SALKOWSKI, *Pflügers Arch. Physiol.* **2** [1869], 358).

Harnsäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung Puron (Formel X) (S. 443), Isopuron (S. 443) und Tetrahydroharnsäure (Formel XI oder XII) (Bd. XXV, S. 479) (TAFEL, *B.* **34**, 266, 1181; T., HOUSEMAN, *B.* **40**, 3745). —

$$\text{XI.}\quad H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot HC{<}\begin{matrix}CO-NH\\CH_2\cdot NH\end{matrix}{>}CO \qquad \text{XII.}\quad \begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH & \\ OC\cdot NH & \end{matrix}{>}CO$$

Einw. von Wasser s. S. 517. Über Abspaltung von Ammoniak beim Behandeln von Harnsäure mit verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur vgl. BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [2] **47**, 845. Harnsäure gibt beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 160—170° Glykokoll, Kohlendioxyd und Ammoniak (STRECKER, *Z.* **1868**, 215). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110—130° Pseudoxanthin (S. 523), Hydurilsäure (Formel IX), Glykokoll und Kohlendioxyd (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* **1**, 150). Wird bei 4-stdg. Erhitzen mit Phosphorsäure auf 230° vollständig unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt (SCHÖNDORFF, *Pflügers Arch. Physiol.* **62** [1896], 31). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak, Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid und Kaliumoxalat (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] **41**, 400); LIPOWITZ (*A.* **38**, 357) erhielt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd im bedeckten Tiegel Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat(?), im offenen Tiegel nur Kaliumcarbonat. In verd. Kalilauge gelöste Harnsäure gibt beim Erhitzen mit frisch dargestellter Schwefelammonium-Lösung im Autoklaven auf 155—160° 4-Thio-uramil (Bd. XXV, S. 502) (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 159; WEIDEL, NIEMIŁOWICZ, *M.* **16**, 725); bei Anwendung von längere Zeit aufbewahrter Schwefelammonium-Lösung erhält man ein Gemisch von Verbindungen, das beim nachfolgenden Erwärmen mit verd. Salpetersäure Azurilsäure (S. 523) liefert (F., A., *A.* **288**, 168). Beim Erhitzen von Harnsäure oder harnsaurem Kalium mit Phosphoroxychlorid auf 155—170° erhält man 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (S. 430) (F., A., *B.* **30**, 2209; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 94076, 94286; *C.* **1897** II, 1167; **1898** I, 230; *Frdl.* **4**, 1256, 1257).

Harnsäure liefert bei der Methylierung mit Methyljodid in schwach essigsaurer Lösung im Rohr bei 100° „ζ-Methyl-harnsäure" (Gemisch von 3-Methyl-harnsäure mit wenig 9-Methylharnsäure; vgl. BILTZ, HEYN, *A.* **413** [1917], 106; *B.* **52** [1919], 785) (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2726), in alkal. Lösung in der Kälte 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (S. 529) (F., *B.* **30**, 552; **32**, 465; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 95413; *C.* **1898** I, 760; *Frdl.* **5**, 825), mit überschüssigem Methyljodid und verd. Kalilauge bei 100—110° Tetramethylharnsäure (S. 532) und geringere Mengen 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (F., D. R. P. 93112; *C.* **1897** II, 1016; *Frdl.* **4**, 1255). Die Bleisalze der Harnsäure liefern beim Erhitzen mit Methyljodid und Äther im Rohr auf ca. 160° „α-Methyl-harnsäure" (Gemisch von 3- und 9-Methyl-harnsäure; vgl. BILTZ, HEYN, *A.* **413** [1917], 100; *B.* **52** [1919], 787) und 3.9-Dimethyl-harnsäure (S. 527) (HILL, *B.* **9**, 370; H., MABERY, *B.* **11**, 1329; *Am.* **2**, 305; vgl. F., *B.* **17**, 330, 1777 Anm. 2). Beim Kochen von Harnsäure mit Chloroform und Natronlauge erhält man in sehr geringer Menge Xanthin und Hypoxanthin (SUNDWIK, *H.* **23**, 477; **26**, 131). In verd. Kalilauge gelöste Harnsäure gibt mit Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur 7-Oxymethyl-harnsäure (S. 534) (BOE. & S., D. R. P. 102158; *C.* **1899** I, 1261; *Frdl.* **5**, 827). Harnsäure gibt beim Eintragen in auf 100—110° erhitzte 40%ige Formaldehyd-Lösung 7.9-Bis-oxymethylharnsäure (S. 535) und ein amorphes Produkt, das auf 1 Mol Harnsäure 4—5 Mol Formaldehyd enthält (WEBER, POTT, TOLLENS, *B.* **30**, 2514; W., T., *A.* **299**, 341; NICOLAIER, *C.* **1907** I, 949). Liefert mit polymerem Formaldehyd in konz. Schwefelsäure das Anhydrid der 7.9-Bis-oxymethyl-harnsäure (S. 535) (N., *C.* **1907** I, 950). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Acetanhydrid mit oder ohne Zusatz von Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin oder bei 24-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 180—185° unter Druck 8-Methyl-xanthin (S. 482) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1182); bei 15-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin erhält man neben 8-Methyl-xanthin eine von BOEHRINGER & Söhne (D. R. P. **126797**; *C.* **1902** I, 80; *Frdl.* **6**, 1185) als 4.5-Bis-acetamino-uracil (Formel XIII), von BILTZ, SCHMIDT (*A.* **431** [1923], 72) als 9-Acetyl-8-oxy-2.6-dioxo-8-methylhexahydropurin (Formel XIV) angesehene Verbindung (s. Bd. XXV, S. 484). Beim Erhitzen

XIII. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C\lessdot\begin{matrix}CO\text{———————}NH\\ C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\end{matrix}\gtrdot CO$

XIV. $\begin{matrix}HN—CO\\ OC\quad C\text{————}NH\\ HN—C\cdot N(CO\cdot CH_3)\end{matrix}\gtrdot C(CH_3)\cdot OH$

des Monokaliumsalzes mit Schwefelkohlenstoff und Wasser auf ca. 150° unter Druck entsteht 8-Thio-harnsäure (S. 535) (BOE. & S., D. R. P. 128117; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1188). Harnsäure liefert beim Erhitzen mit N-Methyl-glycin auf 210° N-Methylglycyl-harnsäure (S. 535) (BAUMANN, *B.* **7**, 1152; MYLIUS, *B.* **17**, 518). Reagiert nicht mit p-Diazobenzolsulfonsäure (BURIAN, *B.* **37**, 707).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Harnsäure wird bei Gegenwart von Wasser und Luft durch verschiedene Mikroorganismen zunächst zu Allantoin, weiterhin zu Harnstoff und Kohlendioxyd oxydiert; der entstandene Harnstoff wird bei manchen Versuchen durch Harnstoffbakterien in Kohlendioxyd und Ammoniak gespalten (F. SESTINI, L. SESTINI, *G.* **20**, 133; ULPIANI, *R. A. L.* [5] **12** II, 236; *G.* **33** II, 93; CINGOLANI, *G.* **33** II, 98; GÉRARD, *C. r.* **122**, 1019; **123**, 185; LIEBERT, *Akad. Amsterdam Versl.* **17** [1909], 990; vgl. F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl., Bd. II [Jena **1925**], S. 171). Harnsäure wird vom menschlichen Organismus zu einem großen Teil

unverändert ausgeschieden; sie wird im Organismus des Hundes teilweise, im Organismus des Kaninchens fast vollständig in Allantoin bezw. in Allantoin und Harnstoff umgewandelt. Vgl. darüber z. B. WÖHLER, FRERICHS, *A.* **65**, 340; NEUBAUER, *A.* **99**, 206; ZABELIN, *A. Spl.* **2**, 326; SOETBEER, IBRAHIM, *H.* **35**, 1; SALKOWSKI, *H.* **35**, 495; BENDIX, SCHITTENHELM, *H.* **42**, 461; MENDEL, WHITE, *Am. J. Physiol.* **12** [1905], 89; PFEIFFER, *B. Ph. P.* **10**, 330; WIECHOWSKI, *B. Ph. P.* **11**, 114, 119; *Ar. Pth.* **60**, 201; vgl. a. A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMERS Handbuch der Biochemie der Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 601. Über Ablagerung intravenös oder subcutan injizierter Harnsäure in den Nieren bei Hunden oder Kaninchen vgl. HEIDENHAIN, *Pflügers Arch. Physiol.* **9** [1874], 24; SPIEGELBERG, *Ar. Pth.* **41**, 431; EBSTEIN, BENDIX, *C.* **1905** I, 110. — Über Zersetzung von Harnsäure bei der künstlichen Durchblutung der überlebenden Hundeleber vgl. ASCOLI, *Pflügers Arch. Physiol.* **72** [1898], 340. — Harnsäure wird bei Gegenwart von Sauerstoff durch Extrakte und Organbreie aus Hundeleber (CHASSEVANT, RICHET, *C. r. Soc. Biol.* **49** [1897], 743; WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 383; WIECHOWSKI, WIENER, *B. Ph. P.* **9**, 247, 260; BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **19**, 228), aus Hundenieren (BA., ST.), aus Katzenleber (BA., ST.), aus verschiedenen Organen des Pferdes (ALMAGIA, *B. Ph. P.* **7**, 461; WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 384; BRUGSCH, SCHITTENHELM, *Z. exper. Path. Ther.* **5** [1909], 407; BA., ST.), aus Rinderleber (SCHITTENHELM, *H.* **45**, 134; BA., ST.; vgl. indessen WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 389), aus Rindernieren (WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 384; WIECH., WIENER, *B. Ph. P.* **9**, 252, 260; SCHI., *H.* **45**, 142, 162; KÜNZEL, SCHI., *Z. exper. Path. Ther.* **5** [1909], 389, 393; BRUGSCH, SCHI., *Z. exper. Path. Ther.* **5**, 407; BA., ST.), aus Rindermuskel (WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 388; SCHI., *H.* **45**, 137), aus Schafsleber (BA., ST.), aus Schweineleber (WIENER, *Ar. Pth.* **42**, 383; SCHI., SCHMID, *Z. exper. Path. u. Ther.* **4** [1907], 433; MITCHELL, *J. biol. Chem.* **3**, 147), aus Schweinenieren (PFEIFFER, *B. Ph. P.* **7**, 464), aus Kaninchenleber (WIECH., WIENER, *B. Ph. P.* **9**, 248; BA., ST.) und aus verschiedenen Organen des Katzenhais (Scyllius catulus) (SCOFFIDI, *Bio. Z.* **18**, 506; **25** [1910], 296) fermentativ zersetzt; das in Rindernieren und Hundeleber enthaltene Ferment oxydiert Harnsäure zu Allantoin (WIECH., *B. Ph. P.* **9**, 305); nach CHASSEVANT, RICHET bewirkt das Ferment der Hundeleber Oxydation zu Harnstoff. Über die fermentative Zersetzung der Harnsäure vgl. a. A. SCHITTENHELM, K. HARPUDER in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 588. Extrakte aus menschlichen Organen zerstören Harnsäure nur in geringem Umfang (WELLS, CORPER, *J. biol. Chem.* **6**, 329; WIECHOWSKI, *Ar. Pth.* **60**, 198; BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **19**, 227). — Größere Mengen Harnsäure wirken bei Kaninchen bei subcutaner Injektion diuretisch und können Eiweiß-Ausscheidung verursachen (STARKENSTEIN, *Ar. Pth.* **57**, 28). — Einw. auf Protozoen: EBSTEIN, BENDIX, *C.* **1905** I, 111.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung der Harnsäure im Harn: C. NEUBERG, Der Harn, 1. Teil [Berlin 1911], S. 685; W. AUTENRIETH, Die Chemie des Harns [Tübingen 1911], S. 213; W. WIECHOWSKI in NEUBAUER-HUPPERT, Analyse des Harns, 11. Aufl., 2. Hälfte [Wiesbaden 1913], S. 1041, 1043; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 173, 709; E. KRAFT in H. THOMS, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie, Bd. IV [Berlin-Wien 1926], S. 489; K. HARPUDER, A. SCHITTENHELM in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 562, 571; über Nachweis und Bestimmung in Harnsedimenten: E. QUERNER, W. WEISE, ebenda, Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte, S. 147; in Harnsteinen: F. CHROMETZKA, ebenda, Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte, S. 610; im Blut: K. HARPUDER, ebenda, Abt. IV, Tl. 4, 2. Hälfte [Berlin-Wien 1927], S. 825; F. VOLHARD, E. BECHER, ebenda, Abt. IV, Teil 5, 2. Hälfte [Berlin-Wien 1929], S. 387, 390; E. KRAFT in H. THOMS, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie, Bd. IV, S. 565.

Nachweis. Harnsäure gibt bei vorsichtigem Abdampfen mit Salpetersäure bis zur Trockne einen roten Rückstand, der sich beim Befeuchten mit wenig Ammoniak purpurrot färbt (Murexid-Reaktion; s. S. 518) und beim Befeuchten mit Alkalilauge eine blauviolette Färbung annimmt (NEUBERG, Der Harn, S. 685; HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, S. 173). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure bis zum Aufbrausen, Einengen der Lösung, Abkühlen und Zufügen von konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine blaue Färbung, die beim Verdunsten des Benzols in Braun übergeht und bei erneutem Zusatz von Benzol wieder auftritt (DENIGÈS, *J. Pharm. Chim.* [5] **18** [1888], 161). Löst man eine Spur Harnsäure in einem Tropfen Alkalicarbonat-Lösung und bringt die Lösung auf ein mit Silbernitrat-Lösung befeuchtetes Filtrierpapier, so entsteht ein dunkelbrauner Fleck; 1 Tropfen einer wäßr. Harnsäure-Lösung erzeugt einen gelben Fleck (SCHIFF, *A.* **109**, 67). Harnsäure gibt mit Phosphormolybdänsäure und verd. Kalilauge einen dunkelblauen, metallglänzenden Niederschlag, der sich in verd. Mineralsäuren mit tiefblauer Farbe löst (OFFER, *Centralbl. Physiol.* **8**

[1894/95], 801). Gibt mit Phosphorwolframsäure in alkal. Lösung eine blaue Färbung (FRABOT, C. **1904** II, 1555; MOREIGNE, C. **1905** I, 698; LETURC, C. **1907** II, 186; CERVELLO, *Ar. Pth.* **61**, 436). In verd. Natronlauge gelöste Harnsäure wird durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure vollständig als rotbrauner Niederschlag abgeschieden (SCHÖNDORFF, *Pflügers Arch. Physiol.* **62** [1896], 30). Konkremente von Harnsäure bezw. Uraten in Geweben lassen sich durch die bei Einw. von Kupfersulfat, $NaHSO_3$ und Kaliumferricyanid auftretende Rotfärbung nachweisen (ST. HILAIRE, *H.* **26**, 102).

Bestimmung. Die Bestimmung der Harnsäure im Harn erfolgt im wesentlichen nach drei Verfahren, die im Lauf der Zeit mehrfach modifiziert wurden; ausführliche Vorschriften s. in den S. 520 zitierten Werken von NEUBERG und von HOPPE-SEYLER, THIERFELDER. 1. Verfahren von Salkowski und Ludwig. Man fällt Harnsäure aus Harn mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat, Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid als Silbermagnesiumurat, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder Sulfiden, säuert an, engt das Filtrat ein und wägt die ausgeschiedene Harnsäure (SALKOWSKI, *Fr.* **11**, 234; **24**, 637; LUDWIG, *Fr.* **21**, 148; **24**, 638; vgl. a. MALY, *Pflügers Arch. Physiol.* **6** [1872], 205); nach FOLIN, SHAFFER (*H.* **32**, 553) zerlegt man den Silbermagnesiumurat-Niederschlag zweckmäßig in Gegenwart von Kupfersulfat und Salzsäure. Analoge Verfahren: CAMERER, *Z. Biol.* **26**, 104; ARNSTEIN, *H.* **23**, 426; BARTLEY, *Am. Soc.* **19**, 653. Bestimmung von Harnsäure neben anderen Purinderivaten („Alloxurbasen") im Harn nach dem Verfahren von SALKOWSKI und LUDWIG: SALKOWSKI, *Pflügers Arch. Physiol.* **69** [1898], 280. — 2. Verfahren von Hopkins. Harnsäure wird aus Harn durch starke Ammoniumsalz-Lösungen als Ammoniumurat ausgefällt (HOPKINS, *Pr. Roy. Soc.* **52** [1892], 93; FOLIN, *H.* **24**, 226) und kann darin durch Zerlegung mit Salzsäure und Wägung (ESCHBAUM, C. **1904** I, 223), durch Titration mit Permanganat (HOPKINS; CAZÉ, *J. Th.* **25** [1895], 82; FO., *H.* **24**, 226; **25**, 64; FO., SHAFFER, *H.* **32**, 567; GUÉRIN, C. **1906** II, 167; vgl. a. JOLLES, *H.* **29**, 226) oder durch Austreiben des Ammoniaks und Bestimmung des Harnsäure-Stickstoffs nach KJELDAHL (WÖRNER, *H.* **29**, 75) bestimmt werden. Bei der Bestimmung durch Titration mit Permanganat empfiehlt es sich, einen Permanganat reduzierenden Bestandteil des Harns durch Fällung mit Ammoniumsulfat aus saurer Lösung unter gleichzeitiger Erzeugung eines Uranylphosphat-Niederschlags zu entfernen (FO., SH.). JOLLES (*H.* **29**, 240; *M.* **21**, 323) oxydiert die als Ammoniumurat gefällte Harnsäure mit Permanganat in saurer Lösung und ermittelt den Harnsäure-Gehalt aus dem beim Behandeln des entstandenen Harnstoffs mit Natriumhypobromit-Lösung entwickelten Stickstoff-Volumen (vgl. dazu J., *H.* **33**, 542; **34**, 31; **36**, 39; *B.* **33**, 1246; **34**, 3786; C. **1904** I, 417; FO., SH., *H.* **32**, 571; FALTA, *B.* **34**, 2678; MÁTRAI, *H.* **35**, 205; RICHTER, *Fr.* **41**, 350; *J. pr.* [2] **67**, 274; WOGRINZ, C. **1902** II, 666; vgl. a. TOCHER, C. **1902** II, 827). Ermittlung des Harnsäure-Gehalts durch Bestimmung des im ausgefällten Ammoniumurat enthaltenen Ammoniaks: DIMMOCK, BRANSON, C. **1903** II, 774; SICURIANI, C. **1909** I, 1782; durch Reduktion mit FEHLINGscher Lösung: RIEGLER, *Fr.* **35**, 32. — 3. Verfahren von Krüger, Schmid zur Bestimmung von Harnsäure im Harn neben anderen Purinbasen (Adenin, Hypoxanthin, Guanin, Xanthin usw.): Man fällt Harnsäure + Purinbasen mit Kupfersulfat und $NaHSO_3$-Lösung als Cuprosalze, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid, säuert das Filtrat an und engt ein; hierbei bleiben die Purinbasen in Lösung, während die Harnsäure auskrystallisiert und durch Wägung bestimmt werden kann; ist nur Harnsäure zugegen, so kann man den Harnsäure-Gehalt auch aus dem nach KJELDAHL ermittelten Stickstoff-Gehalt des Cuprosalz-Niederschlags berechnen (KRÜGER, *H.* **20**, 171; K., SCHMID, *H.* **45**, 7; vgl. a. STEUDEL, CHOU, *H.* **116** [1921], 223; SALKOWSKI, *H.* **119** [1922], 121). Ermittlung der im Kupfer-Niederschlag enthaltenen Harnsäure durch Titration mit Permanganat: MAILLET, C. **1899** I, 906. Die Fällung mit Kupfersulfat und $NaHSO_3$-Lösung erfolgt zweckmäßig nach Zusatz von Essigsäure (BENEDIKT, SAIKI, *J. biol. Chem.* **7**, 27). — Jodometrische Bestimmungsverfahren sind von KREIDL (*M.* **14**, 110; vgl. dagegen JOLLES, *H.* **29**, 193), RUHEMANN (C. **1902** I, 784; vgl. dazu BEHRENDT, *Ch. Z.* **27**, 1270), RONCHÈSE (C. **1906** I, 1511), REPITON (C. **1908** II, 1129) und VERDA (C. **1909** I, 794) angegeben worden. Bestimmung durch Umsetzung mit Jodsäure und Titration des entstandenen Jods: BOUILLET, *Bl.* [3] **25**, 254; MERK, C. **1905** II, 1134.

Salze der Harnsäure (Urate).

Die in der Literatur als Quadriurate beschriebenen Salze (vgl. z. B. BENCE JONES, *Soc.* **15**, 212) sind Gemische der annähernden Zusammensetzung $Me'C_5H_3O_3N_4 + C_5H_4O_3N_4$ (KOHLER, *H.* **70** [1911], 360; **72** [1911], 168). — Nach GUDZENT (*H.* **60**, 51) existieren die Monoalkaliurate in einer unbeständigen, leichter löslichen „Lactam-Form" und einer beständigen, schwerer löslichen „Lactim-Form". Da die Löslichkeitsverhältnisse der Alkaliurate sehr kompliziert sind (vgl. die S. 516 Anm. 2 zitierte Literatur), kann diese Annahme nicht als sicher bewiesen gelten.

$C_5H_4O_3N_4 + 2H_2SO_4$. *B.* Beim Eintragen von Harnsäure in auf 100° erwärmte konz. Schwefelsäure (LÖWE, *J. pr.* [1] **97**, 108; vgl. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] **14**, 244). Hygroskopische

Krystalle. Schmilzt bei ca. 70° (F.), bei 60—70° (L.); zersetzt sich bei 110—115° (L.). Wird durch Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt (F.). — $C_5H_4O_3N_4 + 3H_2SO_4$. *B.* Beim Auflösen der vorangehenden Verbindung in heißer konzentrierter Schwefelsäure (DESSAIGNES, *J.* **1854**, 469). Krystalle.

$NH_4C_5H_3O_3N_4$. Mikroskopische Nadeln (BENSCH, *A.* **54**, 198; MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 370; GUDZENT, *H.* **56**, 156). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 531,2 kcal/Mol (MAT.). Das frisch dargestellte Salz löst sich in 2415 Tln. Wasser von 18° und in 1375 Tln. Wasser von 37°; nach längerer Berührung mit Wasser löst es sich in 3290 Tln. Wasser von 18° und in 1848 Tln. Wasser von 37° (G., *H.* **56**, 159, 161; **60**, 61, 64). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 37°: G., *H.* **60**, 61. Gibt bei längerem Kochen mit Wasser alles Ammoniak ab (B., *A.* **54**, 201). — Über Salze $4NH_3 + 3C_5H_4O_3N_4$ und $3NH_3 + 2C_5H_4O_3N_4$ vgl. MALY, *J.* **1863**, 621; *J. pr.* [1] **92**, 10. — $LiC_5H_3O_3N_4$. Körnige Krystalle. 1 Teil löst sich in 368 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 116 Tln. Wasser von 37° und in 39 Tln. siedendem Wasser (v. SCHILLING, *A.* **122**, 244). — $NaC_5H_3O_3N_4$. Mikroskopische Nadeln. Enthält nach dem Trocknen bei 100° $^1/_2H_2O$ (BENSCH, *A.* **54**, 196; BEHREND, ROOSEN, *A.* **251**, 252; MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 368), nach dem Trocknen bei 60° $1H_2O$ (GUDZENT, *H.* **56**, 156), wird bei 170° wasserfrei (M.). Das frisch dargestellte Salz löst sich in 1201 Tln. Wasser von 18° und in 665 Tln. Wasser von 37°; nach längerer Berührung mit Wasser löst es sich in 1270 Tln. Wasser von 18° und in 710 Tln. Wasser von 37° (G., *H.* **56**, 159, 160; **60**, 61, 64). Wärmetönung der Auflösung in Wasser und in überschüssiger Natronlauge: M. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: G., *H.* **60**, 62. — $Na_2C_5H_2O_3N_4 + 2H_2O$. Körnige Krystalle. Gibt bei 110° $1H_2O$ ab (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 367; vgl. BENSCH, *A.* **54**, 194; ALLAN, BENSCH, *A.* **65**, 184), wird bei 140° wasserfrei (BENSCH). Löslich in 62 Tln. kaltem Wasser (A., BENSCH). Wärmetönung der Auflösung in Natronlauge: M. — $KC_5H_3O_3N_4$. Krystallinisch (BENSCH, *A.* **54**, 193; BEHREND, ROOSEN, *A.* **251**, 251; M., *A. ch.* [6] **28**, 365; G., *H.* **56**, 156). Das frisch dargestellte Salz löst sich in 653 Tln. Wasser von 18° und in 370 Tln. Wasser von 37°; nach längerem Schütteln löst es sich in 716 Tln. Wasser von 18° und in 402 Tln. Wasser von 37° (G., *H.* **56**, 159, 160; **60**, 61, 64). Löst sich bei 12,2—12,4° in ca. 855 Tln. Wasser; Wärmetönung der Auflösung in Wasser: M. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: G., *H.* **60**, 62. — $K_2C_5H_2O_3N_4$. Nadeln (BENSCH, *A.* **54**, 191; ALLAN, BENSCH, *A.* **65**, 182; M., *A. ch.* [6] **28**, 363). Löslich in 36 Tln. Wasser von 15° (A., BENSCH). Wärmetönung der Auflösung in Wasser und in Kalilauge: M. — $Cu_2C_5H_2O_3N_4 + H_2O$ (?). *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und FEHLINGscher Lösung auf alkal. Harnsäure-Lösung (BALKE, *J. pr.* [2] **47**, 546). Gelblicher Niederschlag. Färbt sich beim Auswaschen an der Luft allmählich graugrün. — $2CuC_5H_2O_3N_4 + Cu(OH)_2 + aq$. Grüner Niederschlag; geht beim Trocknen über Schwefelsäure in ein $4H_2O$ enthaltendes violettes Pulver über (BENSCH, *A.* **54**, 207). — $Mg(C_5H_3O_3N_4)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (BENSCH, *A.* **54**, 202; BEHREND, ROOSEN, *A.* **251**, 254). Gibt bei 190° $5H_2O$ ab (BEH., R.). Unlöslich in Alkohol und Äther; 1 Tl. löst sich in 3500—4000 Tln. kaltem und in 150—170 Tln. siedendem Wasser (BENSCH). — $Ca(C_5H_3O_3N_4)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorph (BENSCH, *A.* **54**, 203; BEHREND, ROOSEN, *A.* **251**, 253). Gibt das Krystallwasser bei 200° nur unvollständig ab (BEH., R.). 1 Tl. löst sich in 276 Tln. siedendem und in 603 Tln. kaltem Wasser (ALLAN, BENSCH, *A.* **65**, 188). — $CaC_5H_2O_3N_4$. Körniger, amorpher Niederschlag. 1 Tl. löst sich in 1440 Tln. siedendem und in 1500 Tln. kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaktion (A., BENSCH, *A.* **65**, 188). — $Sr(C_5H_3O_3N_4)_2 + 2H_2O$. Amorphes Pulver (BENSCH, *A.* **54**, 205). Löslich in 2297 Tln. siedendem und in 5312 Tln. kaltem Wasser (A., BENSCH, *A.* **65**, 190). — $SrC_5H_2O_3N_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 1 Tl. löst sich in 1789 Tln. siedendem und in 4300 Tln. kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaktion (A., BENSCH, *A.* **65**, 190). — $Ba(C_5H_3O_3N_4)_2 + 2H_2O$ (bei 100°) (BENSCH, *A.* **54**, 204; BEH., R., *A.* **251**, 253). Amorphes Pulver. Gibt bei 200° nur einen Teil des Krystallwassers ab (BEH., R.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (BENSCH). — $BaC_5H_2O_3N_4 + H_2O$ (bei 100°). Körniger Niederschlag. Löslich in 2700 Tln. siedendem und in 7900 Tln. kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaktion (ALLAN, BENSCH, *A.* **65**, 191). — $HgC_5H_2O_3N_4$. Amorphes Pulver (AULD, *Soc.* **91**, 1046). — $Pb(C_5H_3O_3N_4)_2$ (bei 100°). Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (BENSCH, *A.* **54**, 206). — $PbC_5H_2O_3N_4$ (bei 100°). Amorph. Unlöslich in Wasser und Äther (A., BENSCH, *A.* **65**, 192).

Salz des Methylamins $CH_5N + C_5H_4O_3N_4$. *B.* Aus Harnsäure und flüssigem Methylamin (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1412). Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in warmem Wasser. — Salz des l-Adrenalins (Bd. XIII, S. 830) $C_9H_{13}O_3N + C_5H_4O_3N_4$. Mikroskopische Tafeln. Verkohlt allmählich bei höherer Temperatur (PAULY, *B.* **37**, 1396). Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser. — Verbindung des Ammoniumsalzes mit Glykokoll $C_2H_5O_2N + NH_4C_5H_3O_3N_4$. Nadeln oder mikroskopische Prismen (HORSFORD, *A.* **60**, 38). — Salz des Piperidins $C_5H_{11}N + C_5H_4O_3N_4$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther) (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **21**, 44; TUNNICLIFFE, ROSENHEIM, *Centralbl. Physiol.* **11** [1897], 435). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus

schwach alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral (T., R.). — Salz des Piperazins $C_4H_{10}N_2 + C_5H_4O_3N_4$. 1 Tl. löst sich in ca. 50 Tln. Wasser von 17° (MAJERT, SCHMIDT, *B.* **23**, 3723; vgl. a. VAN DER KLIP, *J. Th.* **22** [1892], 531; PLUGGE, *C.* **1895** I, 293; VICARIO, *C.* **1902** I, 913). — Salz des 2.5-Diisopropyl-piperazins (Bd. XXIII, S. 24). Krystalle. 100 g bei 20° gesättigte Lösung enthalten 2,56 g (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1205). — Salz des 2-Methyl-Δ^2-imidazolins (Lysidins) $C_4H_8N_2 + C_5H_4O_3N_4$ s. Bd. XXIII, S. 31. — Salz des 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidins (Bd. XXIII, S. 32) $C_5H_{10}N_2 + C_5H_4O_3N_4$. Oktaeder (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 336). — Salz des 2-Propyl-Δ^2-imidazolins (Bd. XXIII, S. 35) $C_6H_{12}N_2 + C_5H_4O_3N_4$. Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Wasser beim Verdunsten). Zersetzt sich zwischen 200° und 300°, ohne zu schmelzen (KLINGENSTEIN, *B.* **28**, 1176). Löslich in 6—7 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. — Salz des Cinchonins (Bd. XXIII, S. 424) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_4O_3N_4 + 4H_2O$. Prismen. Zerfällt beim Trocknen in der Wärme oder über Schwefelsäure zu einem anfangs farblosen, zuletzt schwefelgelben Pulver (ELDERHORST, *A.* **74**, 81). Ziemlich schwer löslich in Wasser, heißem Alkohol und Äther. — Salz des Chinins (Bd. XXIII, S. 511) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_4O_3N_4 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen. Löslich in 855 Tln. kaltem und in 36,2 Tln. siedendem Wasser, in 1580 Tln. kaltem und in 45,3 Tln. siedendem Alkohol (D: 0,823) und in 2125 Tln. Äther (ANDREÄ, *J.* **1861**, 534).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Harnsäure [1]).

Allantoxansäure, Oxonsäure $C_4H_3O_4N_3$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot N:C\cdot NH \\ OC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ s. Bd. XXIV, S. 451.

Allantursäure $C_3H_4O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N:CH\cdot CO_2H$ s. Bd. XXV, S. 475.

Verbindung $C_5H_7O_4N_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben überwiegenden Mengen Biuret bei der Oxydation von Harnsäure mit überschüssigem Permanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (BEHREND, SCHULTZ, *A.* **365**, 28; BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106** [1923], 147). — $K_2C_5H_5O_4N_5 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verändert sich nicht bis 250° (BE., SCHU.). Reagiert alkalisch (BE., SCHU.). Wird durch Salzsäure in ein saures Kaliumsalz übergeführt (BE., SCHU.). Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag (BE., SCHU.).

Azurilsäure $C_4H_3O_2N_5$. *B.* Beim Erhitzen von Harnsäure mit längere Zeit aufbewahrter Schwefelammonium-Lösung im Autoklaven auf 160° und kurzen Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Salpetersäure auf 50—60° (E. FISCHER, ACH, *A.* **288**, 168). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 275°. Löslich in ca. 55 Tln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexid-Reaktion. Gibt beim Abdampfen mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der sich auf Zusatz von Kalilauge orange färbt.

Mykomelinsäure $C_4H_4O_2N_4$. *B.* Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 160° bis 190° (HLASIWETZ, *A.* **103**, 211; vgl. WÖHLER, *A.* **103**, 118). Beim Erwärmen von Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) mit wäßr. Ammoniak (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 304). Bei längerem Kochen von Azulminsäure (Bd. II, S. 553) mit Wasser und etwas Ammoniak (JACOBSEN, EMMERLING, *B.* **4**, 951). — Gelb, amorph. Die bei 120° getrocknete Substanz enthält $^1/_2H_2O$ (J., E.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in Salzsäure, konz. Schwefelsäure, Soda-Lösung und Natriumphosphat-Lösung mit gelber, in Kalilauge und Ammoniak mit orangegelber Farbe; die Lösungen fluorescieren grün (HL.). — Gibt beim Eindampfen und nachfolgenden Behandeln mit Ammoniak die Murexid-Reaktion (HL.). — $AgC_4H_3O_2N_4$ (W., LIE.).

Pseudoxanthin $(C_5H_4O_2N_4)_x$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Harnsäure mit konz. Schwefelsäure auf 110—130° (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* **1**, 150). — Gelbliches Pulver. Schwer löslich in Wasser sowie in Salzsäure und Ammoniak, leicht in Alkalilaugen; die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Die Lösung in Salpetersäure hinterläßt beim Verdunsten einen gelben Rückstand, der sich beim Erwärmen mit Alkalilaugen orangerot färbt.

A. Funktionelle Derivate der Harnsäure.

1. Derivate, die nur durch Veränderung der Oxogruppen entstanden sind.

6.8-Dioxo-2-imino-hexahydro-purin bezw. 6.8-Dioxy-2-amino-purin $C_5H_5O_2N_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus Pseudoharn-

I. $\begin{matrix} HN-CO & \\ HN:C \quad C-NH & \\ HN-C-NH & \end{matrix}\!\!>\!CO$ II. $\begin{matrix} N{=}C\cdot OH & \\ H_2N\cdot C \quad C-NH & \\ N-C-N & \end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$

[1]) Teilweise nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] aufgeklärt.

säure-imid-(2) (Bd. XXV, S. 497) (E. Fischer, *B.* **30**, 570; Boehringer & Söhne, D. R. P. 95062; *C.* **1898** I, 541; *Frdl.* **4**, 1259), 8-Brom-6-oxy-2-amino-purin (S. 475) (F., *B.* **30**, 572) oder 6-Chlor-8-oxy-2-amino-purin (S. 478) (F., *B.* **31**, 2621) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100—130°. — Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 380°, ohne zu schmelzen (F., *B.* **30**, 571; B. & S.). Sehr schwer löslich in Wasser; sehr schwer löslich in heißer Salzsäure und heißem Ammoniak (F., *B.* **30**, 571; B. & S.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (F., *B.* **30**, 571; B. & S.). Beim Erwärmen mit Salpetersäure tritt Zersetzung ein (F., *B.* **30**, 571; B. & S.). Beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht Guanidin (F., *B.* **30**, 571). Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 6-Chlor-8-oxy-2-amino-purin (F., *B.* **31**, 2620). — Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser (F., *B.* **30**, 571).

2.8-Dioxo-6-imino-hexahydropurin bezw. **2.8-Dioxy-6-amino-purin** $C_5H_5O_2N_5$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Findet sich als Ablagerung in den Nieren von Ratten (Nicolaier, *C.* **1904** I, 1366) und Kaninchen (Ebstein, Bendix, *C.* **1905** I, 110) nach subcutaner (N.) bezw. intravenöser (E., B.) Injektion von Adenin. Beim Erhitzen von 2.8-Dichlor-6-amino-purin (S. 427) oder 2-Chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 480) mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 120—125° (E. Fischer, *B.* **30**, 2243). — Krystallinisches Pulver oder Blättchen. Verkohlt oberhalb 360°, ohne zu schmelzen (F.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser; löslich in verd. Alkalilauge, heißem Ammoniak und heißer verdünnter Salzsäure (F.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit starker Alkalilauge unter Ammoniak-Entwicklung (F.).

```
       HN—C:NH                    N═C·NH2
III.  OC   C—NH\          IV. HO·C   C—NH\
       |   ||    >CO              ||   ||    >C·OH
       HN—C—NH/                   N—C——N//
```

8-Oxo-2.6-diimino-hexahydropurin bezw. **8-Oxy-2.6-diamino-purin** $C_5H_6ON_6$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-8-oxy-purin (S. 430) mit verdünntem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 150° (E. Fischer, Ach, *B.* **30**, 2217; Boehringer & Söhne, D. R. P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 836). — Nadeln mit 1 H_2O. Wird bei 130° wasserfrei. Verkohlt oberhalb 380°, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 350 Tln. siedendem Wasser.

```
        HN—C:NH                    N═C·NH2
V.  HN:C   C—NH\          VI. H2N·C   C—NH\
        |   ||    >CO              ||   ||    >C·OH
        HN—C—NH/                   N—C——N//
```

6-Oxo-2.8-diimino-hexahydropurin bezw. **6-Oxy-2.8-diamino-purin** $C_5H_6ON_6$, Formel VII bezw. VIII, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Man kuppelt Guanin mit 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung und behandelt den entstandenen Farbstoff mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge (H. Fischer, *H.* **60**, 76). — $2C_5H_6ON_6 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei.

```
         HN—CO                       N═C·OH
VII. HN:C   C—NH\          VIII. H2N·C   C—NH\
         |   ||    >C:NH              ||   ||    >C·NH2
         HN—C—NH/                     N—C——N//
```

2. N-Derivate der Harnsäure, entstanden durch Kuppelung mit Methylalkohol.

a) Monomethyl-Derivate der Harnsäure.

1-Methyl-harnsäure $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 497) mit 20%iger Salzsäure (E. Fischer, Clemm, *B.* **30**, 3092). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 400°, ohne zu schmelzen (F., Cl.). Löslich in 2050 Tln. siedendem Wasser (F., Cl.). — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entsteht 3-Methyl-allantoin (Bd. XXV, S. 476) (F., Ach, *B.* **32**, 2747). Wird durch Salpetersäure oder Chlorwasser leicht oxydiert (F., Cl.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° (F., *B.* **31**, 3267). Gibt beim Schütteln mit 1 Mol Methyljodid in alkal. Lösung bei 50° 1.3-Dimethylharnsäure (F., Cl.). — $Mg(C_6H_5O_3N_4)_2 + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (F., Cl.).

```
CH3·N—CO
    OC   C—NH\
     |   ||    >CO
    HN—C—NH/
```

3-Methyl-harnsäure („δ-Methylharnsäure") $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen gleicher Gewichtsteile Methylisodialursäure (Bd. XXV, S. 84) und Harnstoff in warme konzentrierte Schwefelsäure (v. Loeben, *A.* **298**, 184; vgl. E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2721, 2724; Behrend, Dietrich, *A.* **309**, 260; Be., Meyer, *B.* **33**, 624; Be., Thurm, *A.* **323**, 165; Biltz, Heyn, *A.* **413** [1917], 108, 113). Beim Erhitzen von 3-Methyl-4-amino-5-carbäthoxyamino-uracil (Bd. XXV, S. 485) auf 230—240° (Traube, *B.* **33**, 3051). Beim Erhitzen von 3-Methyl-8-chlor-xanthin mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125° (E. Fischer, Ach, *B.* **31**, 1984). Beim Kochen von 3-Methyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit verd. Salzsäure (E. Fischer, Ach, *B.* **32**, 2723, 2735).

```
       HN—CO
    OC   C—NH\
     |   ||    >CO
CH3·N—C—NH/
```

Ein Gemisch von ca. 25—30% 9-Methyl-harnsäure mit 3-Methyl-harnsäure („α-Methylharnsäure"; vgl. E. Fischer, *B.* **17**, 1777; Biltz, Heyn, *A.* **413** [1917], 100; *B.* **52**

[1919], 787) wurde erhalten: beim Erhitzen von saurem harnsaurem Blei mit Methyljodid und Äther im Rohr auf 150—160° (HILL, *B.* **9**, 370); beim Erhitzen einer Lösung von Harnsäure in Alkalilauge mit Methyljodid (F., D. R. P. 91811; *C.* **1897** II, 158; *Frdl.* **4**, 1253), Methylnitrat, Benzolsulfonsäure-methylester oder methylschwefelsaurem Kalium (F., D. R. P. 94631; *C.* **1898** I, 296; *Frdl.* **4**, 1255) im geschlossenen Gefäß auf ca. 100°; beim Erhitzen von in Wasser suspendierter Harnsäure mit Methyljodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat oder Natriumacetat im geschlossenen Gefäß auf ca. 100° (F., D. R. P. 92310; *C.* **1897** II, 456; *Frdl.* **4**, 1254).

Ein Gemisch von ca. 5—10% 9-Methyl-harnsäure mit 3-Methyl-harnsäure („ζ-Methylharnsäure"; vgl. E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2722; BILTZ, HEYN, *A.* **413** [1917], 106; *B.* **52** [1919], 785) entsteht beim Erhitzen von saurem harnsaurem Kalium mit Methyljodid oder Methylchlorid in schwach essigsaurer Lösung im geschlossenen Gefäß auf 100° (F., A., *B.* **32**, 2726; F., D. R. P. 111668; *C.* **1900** II, 613; *Frdl.* **6**, 1177).

Tafeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser) (TRAUBE, *B.* **33**, 3051). Löslich in 527 Tln. (v. LOEBEN, *A.* **298**, 186), in ca. 550 Tln. (T.) siedendem Wasser. — Bei der Oxydation mit Bleidioxyd in siedendem Wasser entsteht 1-Methyl-allantoin (Bd. XXV, S. 476) (v. L.; E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2749). Bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure (HILL, *B.* **9**, 1092) oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (F., A., *B.* **32**, 2731; ANDREASCH, *M.* **21**, 283) erhält man Methylalloxan und Harnstoff. Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung 3-Methyl-puron und Methylisopuron (S. 444) (TAFEL, *B.* **34**, 280). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäß auf 140—145° entsteht 3-Methyl-8-chlor-xanthin (F., A., *B.* **32**, 2741; vgl. F., A., *B.* **31**, 1982; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 99123; *C.* **1898** II, 1192; *Frdl.* **5**, 854). Beim Erhitzen des trocknen Bleisalzes der 3-Methylharnsäure mit der gleichen Menge Methyljodid und Äther im Rohr auf 130—135° entsteht vorwiegend 3.9-Dimethyl-harnsäure (F., *B.* **32**, 269). Bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf 3-Methyl-harnsäure in alkal. Lösung entstehen bei 0—20° 1.3-Dimethylharnsäure und 1.3.7-Trimethyl-harnsäure, bei 35—40° hauptsächlich 1.3.7-Trimethyl-harnsäure und wenig 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure, bei höherer Temperatur vorwiegend 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure (F., A., *B.* **32**, 2731). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Pyridin erhält man 3.8-Dimethyl-xanthin (B. & S., D. R. P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1184). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf 150° 3-Methyl-8-thio-harnsäure (B. & S., D. R. P. 133300; *C.* **1902** II, 314; *Frdl.* **6**, 1189). — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., A., *B.* **32**, 2742).

```
HN—CO
OC  C—N(CH3)
 |  ||       >CO
HN—C———NH
```

7-Methyl-harnsäure $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 498) beim Kochen mit verd. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **30**, 563). Beim Erhitzen von 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° (F., *B.* **28**, 2492). Aus 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 130° (F., ACH, *B.* **30**, 2212). Aus 7-Oxymethyl-harnsäure bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 105345; *C.* **1900** I, 270; *Frdl.* **5**, 831; vgl. B. & S., D. R. P. 109665; *C.* **1900** II, 459; *Frdl.* **5**, 832). — Krystallisiert aus Wasser bei raschem Abkühlen mit 1 H_2O (F., *B.* **28**, 2492). Zersetzt sich bei 370° bis 380°, ohne zu schmelzen (F., *B.* **28**, 2493). Die krystallwasserhaltige Verbindung löst sich in ca. 80 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **28**, 2492). Sehr leicht löslich in Natronlauge (F., *B.* **28**, 2493). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure Alloxan und Methylharnstoff (F., *B.* **28**, 2493). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei 2—3° oder mit Bleidioxyd in siedendem Wasser entsteht 3-Methyl-allantoin (Bd. XXV, S. 476) (F., A., *B.* **32**, 2746, 2747). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° erhält man 7-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (F., *B.* **32**, 271). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° in Ammoniak, Kohlendioxyd und Sarkosin (F., *B.* **28**, 2493). Über die Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. Beim Erhitzen des Bleisalzes mit der gleichen Menge Methyljodid und Äther auf 170—175° entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäure (F., *B.* **30**, 564). — Giftwirkung auf den Organismus von Kaninchen und Hunden: STARKENSTEIN, *Ar. Pth.* **57**, 29.

```
HN—CO
OC  C———NH
 |  ||       >CO
HN—C—N(CH3)
```

9-Methyl-harnsäure $C_6H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 9-Methyl-2.6.8-trichlor-purin mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125° (E. FISCHER, *B.* **30**, 2225). Beim Erhitzen von 9-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin mit rauchender Salzsäure auf 130° (F., *B.* **17**, 332). Beim Erhitzen von 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 135—140° (F., *B.* **17**, 1777). — Krystalle. Löslich in über 2000 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **17**, 332, 1777). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen (F., *B.* **17**, 1777). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (F., *B.* **17**, 1777). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kali-

lauge bei 2—3° oder mit Bleidioxyd in siedendem Wasser entsteht 1-Methyl-allantoin (Bd. XXV, S. 476) (F., ACH, *B.* **32**, 2747, 2748). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und rauchender Salzsäure bei 40—50° oder bei der Oxydation mit Salpetersäure Alloxan und N-Methylharnstoff (F., *B.* **17**, 1778). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° entsteht 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (F., *B.* **17**, 330, 1778). Liefert beim Erhitzen mit 38%/iger Salzsäure im Rohr auf 170° Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und Aminoessigsäure (F., *B.* **17**, 1779). Über die Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. — Ammoniumsalz. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zerlegt (F., *B.* **17**, 1777).

Über eine Verbindung, die vielleicht 7(oder 9)-Methyl-harnsäure oder ein Gemisch beider war, vgl. HORBACZEWSKI, *M.* **6**, 359; **8**, 586, 587, 588.

3-Methyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin $C_6H_7O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit 18%/igem Ammoniak im Rohr auf 135—140° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 2738). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Wird von warmer Salpetersäure schnell zersetzt. — Hydrochlorid. Nadeln. — Sulfat. Nadeln oder Spieße. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Alkalilaugen. — Kaliumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Alkalilaugen. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln.

```
     HN—C:NH
     OC  C—NH
     |   ||    >CO
CH3·N—C—NH
```

7-Methyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin (7-Methyl-2.8-dioxy-6-amino-purin) $C_6H_7O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-2-chlor-8-oxo-6-imino-tetrahydropurin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° (E. FISCHER, *B.* **31**, 115). — Blättchen mit 1 H_2O (aus wäßr. Ammoniak). Wird bei längerem Erhitzen auf 150° wasserfrei. Verkohlt oberhalb 320°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Zersetzt sich beim Behandeln mit warmer Salpetersäure (D: 1,2). — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen. — Natriumsalz. Nadeln.

```
HN—C:NH
OC  C—N(CH3)
|   ||       >CO
HN—C———NH
```

7-Methyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin (7-Methyl-2.6-dioxy-8-amino-purin, 8-Amino-heteroxanthin) $C_6H_7O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-2.6-dichlor-8-amino-purin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° (E. FISCHER, *B.* **30**, 1858). — Krystallinisches Pulver. Verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen, schwerer in warmem Ammoniak. — Liefert beim Behandeln mit warmer Salpetersäure Alloxan. — Hydrochlorid. Nadeln. — Sulfat. Nadeln. — $NaC_6H_6O_2N_5+2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Krystalle. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch.

```
HN—CO
OC  C—N(CH3)
|   ||       >C:NH
HN—C———NH
```

b) Dimethyl-Derivate der Harnsäure.

1.3-Dimethyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 497) beim Erhitzen mit 20%/iger Salzsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **30**, 560), beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 170° (F., ACH, *B.* **28**, 2475) oder, in geringerer Ausbeute, beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (F., A., *B.* **28**, 2477). Aus 1.3-Dimethyl-4-amino-5-carbäthoxyamino-uracil (Bd. XXV, S. 485) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (TRAUBE, *B.* **33**, 3055). Bei der Einw. von Methyljodid auf 3-Methyl-harnsäure in alkal. Lösung zuerst unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur (F., A., *B.* **32**, 2731, 2733). Bei der Einw. von 1 Mol Methyljodid auf 1 Mol 1-Methyl-harnsäure in verd. Alkalilauge bei 50° (F., CLEMM, *B.* **30**, 3094). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser) (F., A., *B.* **28**, 2476). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 410° unter Zersetzung (F., CL.). Unlöslich in Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Wasser (F., A., *B.* **28**, 2476). Leicht löslich in Ammoniak, verd. Natronlauge und in Soda-Lösung (F., A., *B.* **28**, 2476). — Beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhält man Dimethylalloxan und Harnstoff (F., D.R.P. 86562; *Frdl.* **4**, 1249). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° 1.3-Dimethyl-8-chlor-xanthin (F., A., *B.* **28**, 3138; F., D.R.P. 86562; *Frdl.* **4**, 1249). Beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxychlorid entstehen 1.3-Dimethyl-8-brom-xanthin und 1.3-Dimethyl-8-chlor-xanthin (F., A., *B.* **28**, 3141). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 135—140° 1.3-Dimethyl-4-thio-uramil (Bd. XXV, S. 502) (F., A., *A.* **288**, 174). Über die Zersetzung von 1.3-Dimethyl-harnsäure beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. Beim Erhitzen des Bleisalzes mit Methyljodid und Äther im Rohr auf 120° entsteht 1.3.9-Trimethyl-harnsäure (F., A., *B.* **28**, 2478). Liefert mit Formaldehyd-Lösung beim Kochen oder beim Aufbewahren in alkal. Lösung

```
CH3·N—CO
    OC  C—NH
    |   ||    >CO
CH3·N—C—NH
```

1.3-Dimethyl-7-oxymethyl-harnsäure (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 102158, 106503; *C.* **1899** I, 1261; **1900** I, 1084; *Frdl.* **5**, 827, 830). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Pyridin erhält man 1.3.8-Trimethyl-xanthin (B. & S., D.R.P. 121224; *C.* **1901** II, 71; *Frdl.* **6**, 1184). — Diuretische Wirkung: STARKENSTEIN, *Ar. Pth.* **57**, 32, 47.

1.7-Dimethyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt Methylalloxan mit einer neutralen wäßrigen Lösung von Methylaminsulfit auf 80°, löst das Reaktionsgemisch in konz. Salzsäure, erwärmt die in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung auf dem Wasserbad, dampft im Vakuum bei höchstens 60° ein, erhitzt den Rückstand mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad und behandelt die so erhaltene rohe Dimethylpseudoharnsäure mit 20%iger Salzsäure bei 100° (E. FISCHER, CLEMM, *B.* **30**, 3095). — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 390° (Zers.) (F., CL., *B.* **30**, 3096). Löslich in 105—114 Tln. siedendem Wasser (F., CL., *B.* **30**, 3097). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° 8-Chlor-paraxanthin (S. 473) (F., CL., *B.* **31**, 2622; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 107507; *C.* **1900** I, 1087; *Frdl.* **5**, 860). Über die Zersetzung von 1.7-Dimethyl-harnsäure beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. — $KC_7H_7O_3N_4+H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (F., CL., *B.* **30**, 3096).

```
CH3·N—CO
   |    |
  OC    C—N(CH3)\
   |    ||        CO
  HN—C———NH/
```

1.9-Dimethyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1.9-Dimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 259). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 400° unter Aufschäumen. Löslich in ca. 360 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen. — Gibt die Murexid-Reaktion. — Natriumsalz. Nadeln. — Kaliumsalz. Nädelchen. — Bariumsalze. Barytwasser fällt ein sehr schwer lösliches Salz, während Bariumchlorid aus der ammoniakalischen Lösung ein in heißem Wasser ziemlich leicht lösliches Salz abscheidet.

```
CH3·N—CO
   |    |
  OC    C———NH\
   |    ||      CO
  HN—C—N(CH3)/
```

3.7-Dimethyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3.7-Dimethyl-8-brom-xanthin mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **28**, 2482). Beim Erhitzen des Bleisalzes der 7-Methyl-harnsäure mit der gleichen Menge Methyljodid und Äther auf 170—175° (F., *B.* **30**, 564). Bei der Reduktion von 3-Methyl-7-oxymethyl-harnsäure mit Zinn und rauchender Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 105345; *C.* **1900** I, 270; *Frdl.* **5**, 831; vgl. B. & S., D.R.P. 109665; *C.* **1900** II, 459; *Frdl.* **5**, 832). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich erst bei hoher Temperatur unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Bildung eines farblosen Sublimats (F., *B.* **28**, 2483). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 250—300 Tln. siedendem Wasser, in über 2000 Tln. siedendem Alkohol (F., *B.* **28**, 2483). Leicht löslich in Ammoniak und Natronlauge (F., *B.* **28**, 2483). — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 3.7-Dimethyl-8-chlor-xanthin (F., ACH, *B.* **31**, 1988; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 99122; *C.* **1898** II, 1191; *Frdl.* **5**, 852). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140—145° entsteht 3.7-Dimethyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin (F., *B.* **28**, 2486; vgl. F., *B.* **30**, 1851; **32**, 464). Über die Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. Beim Erhitzen des Bleisalzes mit der gleichen Menge Methyljodid in Äther im Rohr auf 165—170° entsteht hauptsächlich 3.7.9-Trimethyl-harnsäure (F., *B.* **28**, 2484). — Gibt die Murexid-Reaktion (F., *B.* **28**, 2483).

```
     HN—CO
   |    |
  OC    C—N(CH3)\
   |    ||        CO
CH3·N—C———NH/
```

3.9-Dimethyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit etwas mehr als 2 Mol Methyljodid in Äther im Rohr auf 165° (MABERY, HILL, *B.* **11**, 1329; H., M., *Am.* **2**, 306; vgl. E. FISCHER, *B.* **17**, 330; **32**, 453). Beim Erhitzen des Bleisalzes der 3-Methyl-harnsäure mit der gleichen Menge Methyljodid und Äther im Rohr auf 130—135° (F., *B.* **32**, 269). — Prismen (aus Wasser), die, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, $1H_2O$ enthalten und bei 160° wasserfrei sind (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.). Schmilzt oberhalb 340° unter Verkohlung und teilweiser Sublimation (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.). Löslich in 195 Tln. siedendem Wasser und in 1885 Tln. Wasser von 20° (H., M.), fast unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig (M., H., *B.* **11**, 1330). Leicht löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.). Wird aus der Lösung in Natronlauge oder Kalilauge durch Kohlendioxyd nicht gefällt; zersetzt Carbonate in der Hitze (H., M.). Das Ammoniumsalz verliert beim Kochen mit Wasser alles Ammoniak (F., *B.* **17**, 1777 Anm. 2). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Kochen (F., *B.* **17**, 337). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Methylalloxan und N-Methyl-harnstoff; bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure

```
     HN—CO
   |    |
  OC    C———NH\
   |    ||      CO
CH3·N—C—N(CH3)/
```

erhält man außerdem geringe Mengen einer Verbindung $C_5H_6O_3N_2$ [Prismen (aus Wasser); F: ca. 160°; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und eine Säure] (M., H., *B.* **18**, 739; H., M.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 145—155° 9-Methyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (F., *B.* **32**, 270). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und Aminoessigsäure (M., H., *B.* 11, 1331; H., M.). Beim Erhitzen mit 2 Mol Methyljodid in alkal. Lösung im geschlossenen Gefäß auf 100° entsteht 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure (F., D.R.P. 91811; *C.* **1897** II, 158; *Frdl.* **4**, 1253). — $NaC_7H_7O_3N_4+2H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure). Nadeln (M., H., *B.* 11, 1330; H., M.). — $Na_2C_7H_6O_3N_4+4^1/_2H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure). Nadeln (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.). — $KC_7H_7O_3N_4+1^1/_2H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.). — $K_2C_7H_6O_3N_4+4H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure). Nadeln. Ist bei 140° wasserfrei (M., H., *B.* 11, 1330). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; absorbiert Kohlendioxyd (M., H.; H., M.). — $Ba(C_7H_7O_3N_4)_2+3H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure) (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.). — $BaC_7H_6O_3N_4+3H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure). Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (M., H., *B.* **11**, 1330; H., M.).

7.9-Dimethyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-dihydropurin mit rauchender Salzsäure auf 130° (E. FISCHER, *B.* 17, 1780). Aus 7.9-Dimethyl-2.6-diäthoxy-8-oxo-dihydropurin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° (F., *B.* 17, 337). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung (F., *B.* 17, 337). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser (F., *B.* **17**, 337). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen (F., *B.* 17, 337). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung auch in der Wärme nicht (F., *B.* 17, 337). Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chlorwasser entsteht hauptsächlich 7.9-Dimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure (F., *B.* 17, 1780; vgl. BILTZ, *A.* **368**, 172), mit Chromschwefelsäure Dimethylparabansäure (F., *B.* 17, 1782). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 135° vorwiegend 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-dihydropurin (F., *B.* 17, 1780). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und Methylaminoessigsäure (F., *B.* 17, 1780). Über die Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich in warmem Wasser (F., *B.* **28**, 2495). Wird beim Kochen in wäßr. Lösung nicht zerlegt (F., *B.* **17**, 1780).

HN—CO
OC C—N(CH₃)
HN—C—N(CH₃) >CO

1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin (8-Amino-theophyllin) $C_7H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-theophyllin mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 150—155° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 156900; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 678). Bei der Reduktion der durch Kupplung von Theophyllin mit 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid oder mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung entstandenen Farbstoffe mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (H. FISCHER, *H.* **60**, 72, 73). — Nadeln oder Platten (aus Wasser). F: oberhalb 300° (F.), oberhalb 310° (Zers.) (B. & S.). Schwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen (B. & S.).

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—NH
$CH_3\cdot N$—C—NH >C:NH

1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-8-phenylimino-hexahydropurin (8-Anilino-theophyllin) $C_{13}H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-theophyllin mit Anilin auf 175—180° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 156900; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* 7, 678). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 320°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem Alkohol.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—NH
$CH_3\cdot N$—C—NH >C:N·C_6H_5

1.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin (8-Amino-paraxanthin) $C_7H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-paraxanthin mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 150—155° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 156901; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 679). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 350°. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge. — Natriumsalz. Nadeln.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—N(CH₃)
HN—C——NH >C:NH

1.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-methylimino-hexahydropurin (8-Methylamino-paraxanthin) $C_8H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-paraxanthin mit wäßrig-alkoholischer Methylamin-Lösung unter Druck auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 156901; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* 7, 679). — Nadeln. Schmilzt bei ca. 370° unter Gasentwicklung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und konz. Salzsäure.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—N(CH₃)
HN—C——NH >C:N·CH_3

1.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-phenylimino-hexahydropurin (8-Anilino-paraxanthin) $C_{13}H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-paraxanthin mit Anilin auf 180° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 156901; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 679). — Krystalle. F: ca. 340° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. — Natriumsalz. Krystalle.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N—CO \\ OC\quad C—N(CH_3) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > C:N\cdot C_6H_5 \\ HN—C——NH \end{array}$$

3.7-Dimethyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin $C_7H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 3.7-Dimethyl-6-chlor-2.8-dioxo-tetrahydropurin mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 130° (E. FISCHER, *B.* **30**, 1840; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 96926; *C.* **1898** II, 236; *Frdl.* **5**, 835). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform und heißem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig. Leicht löslich in warmem Ammoniak und in verd. Alkalilaugen. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure unter Gasentwicklung. Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 170° 3.7-Dimethyl-8-chlor-2-oxo-6-imino-tetrahydropurin. — Hydrochlorid. Krystallinisches Pulver. — Sulfat. Krystalle. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln oder rote Tafeln (aus verd. Salzsäure).

$$\begin{array}{l} HN—C:NH \\ OC\quad C—N(CH_3) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > CO \\ CH_3\cdot N—C——NH \end{array}$$

3.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin (8-Amino-theobromin) $C_7H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Brom-theobromin mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 180° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 164425; *C.* **1905** II, 1475; *Frdl.* **8**, 1146). Bei der Reduktion von 8-Nitro-theobromin mit Natriumamalgam und Wasser (BRUNNER, LEINS, *B.* **30**, 2586). — Krystalle mit 1 H_2O (B. & S.). Schmilzt bei ca. 400° unter Zersetzung (B. & S.). Sublimiert unzersetzt bei vorsichtigem Erhitzen (B., L.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in verd. Natronlauge und konz. Salzsäure (B., L.).

$$\begin{array}{l} HN—CO \\ OC\quad C—N(CH_3) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > C:NH \\ CH_3\cdot N—C——NH \end{array}$$

3.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-phenylimino-hexahydropurin (8-Anilino-theobromin) $C_{13}H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Brom-theobromin mit Anilin auf 180° (BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 164425; *C.* **1905** II, 1475; *Frdl.* **8**, 1146). — Nadeln. F: ca. 350° (Zers.).

$$\begin{array}{l} HN—CO \\ OC\quad C—N(CH_3) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > C:N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot N—C——NH \end{array}$$

c) Trimethyl- und Tetramethyl-Derivate der Harnsäure.

1.3.7-Trimethyl-harnsäure („Hydroxykaffein") $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Harnsäure oder 1.7-Dimethyl-harnsäure in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, *B.* **30**, 552; **32**, 465; BOEHRINGER & Söhne, D.R.P. 95413; *C.* **1898** I, 760; *Frdl.* **5**, 826). Beim Behandeln von 3-Methyl-harnsäure mit Methyljodid in alkal. Lösung bei 40° (F., ACH, *B.* **32**, 2731). Beim Erhitzen von 1.3.7-Trimethyl-pseudoharnsäure (oder der beim Erwärmen von 1.3.7-Trimethyl-uramil mit Kaliumcyanat-Lösung entstehenden Lösung) mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (F., *B.* **30**, 567). In geringer Menge beim Erwärmen von 8-Chlor-kaffein (S. 473) mit verd. Kalilauge (F., *B.* **28**, 2486; vgl. dagegen BALABAN, *Soc.* **1926**, 572). Bei der Reduktion von 1.3-Dimethyl-7-oxymethyl-harnsäure mit Zinn und rauchender Salzsäure (B. & S., D.R.P. 105345; *C.* **1900** I, 270; *Frdl.* **5**, 831). Aus 8-Methoxy-kaffein (S. 549) beim Kochen mit verd. Salzsäure (F., *B.* **17**, 1785 Anm. 1; **30**, 570). Beim Erhitzen von 8-Äthoxy-kaffein mit 10%iger Salzsäure auf 80—90° (F., *B.* **14**, 640; *A.* **215**, 268). Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von Diäthoxyhydroxykaffein (S. 554) in Chloroform (F., REESE, *A.* **221**, 337). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 345° (F., *A.* **215**, 269). Destilliert teilweise unzersetzt (F., *B.* **14**, 640). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (F., *A.* **215**, 269). 1000 cm^3 Wasser von 15° lösen 5,5 g Substanz (STARKENSTEIN, *Ar. Pth.* **57**, 34). Löslich in 18,5 Tln. siedendem Wasser (F., ACH, *B.* **32**, 256 Anm.). Leicht löslich in konz. Mineralsäuren, fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser größtenteils wieder aus (F., *A.* **215**, 269). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen (F., *B.* **14**, 640; *A.* **215**, 269). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure entstehen Methylamin und Harnstoff (JOLLES, *B.* **33**, 2119; vgl. J., *B.* **33**, 1246). Beim Einleiten von Chlor in die stark gekühlte Lösung in rauchender Salzsäure entstehen Apokaffein (Syst. No. 4673) und Hypokaffein (S. 540); behandelt man 1.3.7-Trimethyl-harnsäure in nicht zu konzentrierter Salzsäure mit Kaliumchlorat in der Wärme, so erhält man neben wenig Apokaffein als Hauptprodukt Dimethylalloxan (F., *A.* **215**, 272, 279). Addiert Brom unter Bildung von Hydroxykaffeindibromid (S. 513) (F., *B.* **14**, 641; *A.* **215**, 272). Bei der Einw. von Brom und Alkohol auf 1.3.7-Trimethyl-harnsäure erhält man Diäthoxyhydroxykaffein (S. 554) und Allokaffein (Syst. No. 4673) (F., *A.* **215**, 273, 275; *B.* **32**, 495, 496). Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N—CO \\ OC\quad C—N(CH_3) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad > CO \\ CH_3\cdot N—C——NH \end{array}$$

entsteht 8-Chlor-kaffein (F., *A.* **215**, 271). Beständig gegen konz. Salzsäure und Schwefelsäure (F., *B.* **14**, 640; *A.* **215**, 271). Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak und Methylamin (F., *A.* **215**, 270). Über die Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in alkal. Lösung auf 100° 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure; erhitzt man das Silbersalz des Hydroxykaffeins mit Methyljodid im Rohr auf 100°, so entsteht außerdem 8-Methoxy-kaffein (F., *B.* **30**, 550, 552, 569). — Hydroxykaffein wird bei intravenöser Zufuhr an Kaninchen unverändert wieder ausgeschieden (STARKENSTEIN, *Ar. Pth.* **57**, 45). Diuretische Wirkung bei Kaninchen und Hunden: ST. Nachweis im Harn: ST. — $NaC_8H_9O_3N_4 + 3H_2O$. Nadeln. Wird beim Erhitzen auf 180° wasserfrei (F., *A.* **215**, 269). Sehr leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln. Unlöslich in Wasser (F., *A.* **215**, 270). — $Ba(C_8H_9O_3N_4)_2 + 3H_2O$. Prismen. Wird beim Erhitzen auf 150° wasserfrei (F., *A.* **215**, 270).

Hydrokaffursäure $C_6H_9O_3N_3$ s. Bd. XXV, S. 246.

Kaffursäure $C_6H_9O_4N_3$ s. Bd. XXV, S. 281.

Allokaffursäure $C_7H_{11}O_4N_3$ s. Bd. XXV, S. 282.

Acekaffin $C_6H_{11}O_2N_3$ s. Bd. XXV, S. 473.

N-Acetyl-acekaffin $C_8H_{13}O_3N_3$ s. Bd. XXV, S. 474.

Kaffolin $C_7H_{12}O_3N_4$ s. Bd. XXV, S. 477.

1.3.9-Trimethyl-harnsäure $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Unter dieser Formel beschrieben E. FISCHER, ACH (*B.* **28**, 2478) eine Verbindung, die sie beim Erhitzen des Bleisalzes der 1.3-Dimethyl-harnsäure mit Methyljodid und Äther im Rohr auf 120° erhielten. Sie ist von BILTZ, STRUFE (*A.* **423** [1921], 242) als Gemisch von 1.3.9-Trimethyl-harnsäure mit 1.3-Dimethyl-harnsäure erkannt worden.

```
CH3·N—CO
   OC  C——NH\
   |   ||      >CO
CH3·N—C—N(CH3)/
```

1.7.9-Trimethyl-harnsäure $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.7.9-Trimethyl-2-chlor-6.8-dioxo-tetrahydropurin beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 110—115° (E. FISCHER, ACH, *B.* **32**, 256). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 348° (korr.) unter Aufschäumen. Löslich in ca. 19 Tln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in heißem Chloroform. Leicht löslich in konz. Salzsäure, verd. Alkalilaugen und in Ammoniak. — Über die Zersetzung von 1.7.9-Trimethyl-harnsäure beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)\
   |   ||       >CO
   HN—C—N(CH3)/
```

3.7.9-Trimethyl-harnsäure $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Bleisalzes der 3.7-Dimethyl-harnsäure mit der gleichen Menge Methyljodid in Äther im Rohr auf 165—170° (E. FISCHER, *B.* **28**, 2484). Entsteht in gleicher Weise auch aus dem Bleisalz der 7.9-Dimethyl-harnsäure bei 125—130° (F., *B.* **17**, 1782). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 370—380° unter teilweiser Zersetzung (F., *B.* **28**, 2485). Destilliert bei höherer Temperatur größtenteils unzersetzt (F., *B.* **28**, 2485). Löslich in ca. 130 Tln. siedendem Wasser (F., *B.* **28**, 2484), schwer löslich in heißem Alkohol und Chloroform (F., *B.* **17**, 1783). Sehr leicht löslich in verd. Alkalilauge, leicht in Ammoniak und konz. Salzsäure; beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die freie Säure aus (F., *B.* **17**, 1783). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nicht (F., ACH, *B.* **28**, 2479). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 145—150° 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-8.9-dihydro-purin (F., *B.* **28**, 2494). Zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° (F., *B.* **17**, 1783). Über die Zersetzung beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge im Rohr auf 100° vgl. F., *B.* **31**, 3267. — Gibt die Murexid-Reaktion (F., *B.* **17**, 1783). — Silbersalz. Nadeln. Verliert beim Erhitzen auf 105° anscheinend $2H_2O$ (F., *B.* **28**, 2485).

```
   HN—CO
   OC  C—N(CH3)\
   |   ||       >CO
CH3·N—C—N(CH3)/
```

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin (8-Amino-kaffein) $C_8H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 150—160° (GOMBERG, *Am.* **23**, 58 Anm. 2). Beim Erhitzen von 8-Brom-kaffein mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130° (E. FISCHER, *A.* **215**, 265). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 360° zu einer bräunlichen Flüssigkeit und destilliert bei stärkerem Erhitzen fast unzersetzt (F.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (F.). Leicht löslich in konz. Salzsäure; wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt (F.). Konstante der basischen Dissoziation k_b bei 40,2°: $4,7 \times 10^{-13}$ (bestimmt aus den Löslichkeiten in Wasser und in Salzsäure) (WOOD, *Soc.* **83**, 572, 576). — Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure bei —10° auf 8-Amino-kaffein

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)\
   |   ||       >C:NH
CH3·N—C——NH/
```

und nachfolgendem Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in wäßr. Phenol-Lösung entsteht Kaffein-⟨8 azo 4⟩-phenol (S. 594) (G.).

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-methylimino-hexahydropurin (8-Methylamino-kaffein) $C_9H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 8-Chlor-kaffein beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3089). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 310—315° unter Bräunung. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·CH_3
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-äthylimino-hexahydropurin (8-Äthylamino-kaffein) $C_{10}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlorkaffein mit alkoh. Äthylamin-Lösung im Rohr auf 140—150° (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3089). — Nadeln. F: 226—230°. Sublimierbar.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·C_2H_5
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-phenylimino-hexahydropurin (8-Anilino-kaffein) $C_{14}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Anilin (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas oberhalb 260° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure Dimethylalloxan und Chloranil. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 120° in Kohlendioxyd und eine Verbindung $C_{13}H_{17}ON_5$ („Anilinokaffeidin"), beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160° in Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin, Methylaminoessigsäure und Anilin. — $C_{14}H_{15}O_2N_5+HCl$. Nadeln. — Pikrat. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol).

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·C_6H_5
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-o-tolylimino-hexahydropurin (8-o-Toluidino-kaffein) $C_{15}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3092). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 230° unter Dunkelfärbung.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·$C_6H_4\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-p-tolylimino-hexahydropurin (8-p-Toluidino-kaffein) $C_{15}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Analog 8-Anilino-kaffein (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3092). — Schmilzt bei 270—275° unter Gelbfärbung.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·$C_6H_4\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-benzylimino-hexahydropurin (8-Benzylamino-kaffein) $C_{15}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Benzylamin und Alkohol im Rohr auf 180° (Einhorn, Baumeister, *B.* **31**, 1141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231°. Löslich in Salzsäure.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·$CH_2\cdot C_6H_5$
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-[2.4-dimethyl-phenylimino]-hexahydropurin (8-[asymm.-m-Xylidino]-kaffein) $C_{16}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Analog 8-Anilino-kaffein (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3092). — F: 210—212°.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·$C_6H_3(CH_3)_2$
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-acetimino-hexahydropurin (8-Acetamino-kaffein) $C_{10}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-kaffein mit Acetanhydrid und Eisessig (Höchster Farbw., D. R. P. 139960; *C.* **1903** I, 858; *Frdl.* 7, 686). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 270°. Löslich in kalten verdünnten Alkalilaugen.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·CO·CH_3
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-chloracetimino-hexahydropurin (8-Chloracetamino-kaffein) $C_{10}H_{12}O_3N_5Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 8-Amino-kaffein mit Chloressigsäure-anhydrid auf 150—160° (Höchster Farbw., D. R. P. 139960; *C.* **1903** I, 858; *Frdl.* 7, 686). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. Löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·CO·CH_2Cl
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-propionylimino-hexahydropurin (8-Propionylamino-kaffein) $C_{11}H_{15}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-kaffein mit Propionylchlorid und Propionsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 139960; *C.* **1903** I, 858; *Frdl.* 7, 686). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 220°. Löslich in kalten verdünnten Alkalilaugen.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$ > C:N·CO·C_2H_5
$CH_3\cdot N$—C——NH

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-[β-amino-äthyl-imino]-hexahydropurin (8-[β-Amino-äthylamino]-kaffein) $C_{10}H_{16}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen gleicher Teile 8-Chlor-kaffein und Äthylendiamin in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 142896; *C.* **1903** II, 403; *Frdl.* **7**, 686). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Chloroform. — Acetylderivat. F: 282°. — Lactylderivat. F: 240°.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)
    |  ||       >C:N·CH2·CH2·NH2
CH3·N—C———NH
```

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-hydrazono-hexahydro-purin (8-Hydrazino-kaffein) $C_8H_{12}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein mit Hydrazinhydrat und Wasser (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3090). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 240°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und Alkohol. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)
    |  ||       >C:N·NH2
CH3·N—C———NH
```

1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-benzalhydrazono-hexahydropurin (8-Benzalhydrazino-kaffein) $C_{15}H_{16}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Eintragen von Benzaldehyd in eine Lösung von 8-Hydrazino-kaffein in verd. Essigsäure (Lüppo-Cramer, *B.* **27**, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 270° zu einer braunen Flüssigkeit.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)
    |  ||       >C:N·N:CH·C6H5
CH3·N—C———NH
```

1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Harnsäure mit etwas mehr als 4 Mol Methyljodid in alkal. Lösung auf 100—110° (E. Fischer, D. R. P. 93112; *C.* **1897** II, 1016; *Frdl.* **4**, 1255). Beim Erhitzen von 3-Methyl-harnsäure (F., D. R. P. 91811; *C.* **1897** II, 158; *Frdl.* **4**, 1253; F., Ach, *B.* **32**, 2742), 3.9-Dimethyl-harnsäure (F., D. R. P. 91811), 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (F., *B.* **30**, 569) oder 1.3.9-Trimethyl-harnsäure (F., D. R. P. 91811) mit Methyljodid in alkal. Lösung auf 100°. Beim Erhitzen des Kupfer(I)-salzes der 3.9-Dimethyl-harnsäure mit Methyljodid und Äther unter Druck auf 120—130° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 90309; *C.* **1897** I, 576; *Frdl.* **4**, 1252). Beim Erhitzen des Bleisalzes der 1.3.9-Trimethyl-harnsäure mit Methyljodid und Äther auf 100—110° (F., Ach, *B.* **28**, 2480). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 3.7.9-Trimethyl-harnsäure mit Methyljodid im Rohr auf 100° (F., *B.* **17**, 1784). Beim Erhitzen von 8-Methoxy-kaffein im Rohr auf 200° (Wislicenus, Körber, *B.* **35**, 1991). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (Reuter, *B.* **30**, 3010; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 598). F: 228° (korr.) (F., *B.* **30**, 569, 3009). Destilliert unzersetzt (F., *B.* **17**, 1784). Leicht löslich in siedendem Chloroform, sehr schwer in Äther (F., *B.* **17**, 1784). Löslich in 39 Tln. Wasser von 20°, in ca. 3 Tln. siedendem Wasser, in ca. 27 Tln. siedendem absolutem Alkohol (F., *B.* **30**, 3009). — Beim Einleiten von Chlor in die wäßrige Lösung erhält man hauptsächlich Allokaffein (Syst. No. 4673) (F., *B.* **30**, 3011); beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Chloroform entsteht Oxytetramethylharnsäure (S. 540) (F., *B.* **30**, 3012). Bei längerem Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäß auf 160° entsteht 8-Chlor-kaffein (F., *B.* **30**, 3010). Liefert beim Schütteln mit 2 Mol 1n-Kalilauge bei 15° 1.3-Dimethyl-2.5-dioxo-imidazolidin-carbonsäure-(4)-methylamid (Bd. XXV, S. 246) (F., *B.* **30**, 3013; vgl. Gatewood, *Am. Soc.* **47** [1925], 2185; Biltz, Nachtwey, *B.* **64** [1931], 1974). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° Methylamin, aber kein Ammoniak (F., *B.* **17**, 1784). — Schmeckt stark bitter (F., *B.* **30**, 3009). Physiologische Wirkung bei Fröschen: Schmiedeberg, *B.* **34**, 2557.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)
    |  ||       >CO
CH3·N—C—N(CH3)
```

Allokaffursäure $C_7H_{11}O_4N_3$ s. Bd. XXV, S. 282.

3. N-Derivate der Harnsäure, entstanden durch Kuppelung mit Äthylalkohol und weiteren Oxy-Verbindungen.

9-Äthyl-harnsäure $C_7H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 9-Äthyl-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 496) mit Salzsäure (D: 1,19) (Armstrong, *B.* **33**, 2310). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 350°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther; löslich in ca. 500 Tln. siedendem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 130—140° 9-Äthyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 432). — $KC_7H_7O_3N_4$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

```
HN—CO
OC  C———NH
 |  ||     >CO
HN—C—N(C2H5)
```

3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 1-Äthyl-8-äthoxy-theobromin (S. 549) mit Salzsäure (E. Fischer, *A.* **215**, 306). — Krystalle. — Beim Einleiten von Chlor in die auf —10° ab-

```
C2H5·N—CO
    OC  C—N(CH3)
     |  ||       >CO
 CH3·N—C———NH
```

gekühlte Lösung in rauchender Salzsäure entstehen Apoäthyltheobromin (Syst. No. 4673) und Hypoäthyltheobromin (S. 540). Liefert beim Behandeln mit Brom und Alkohol 3.7-Dimethyl-1-äthyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure (S. 554).

1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure $C_{10}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Äthoxy-kaffein (S. 549) auf 240° (WISLICENUS, KÖRBER, *B.* **35**, 1992). — Tafeln (aus Alkohol). F: 197—198°.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$
$CH_3\cdot N$—C—$N(C_2H_5)$ >CO

1.3-Diäthyl-harnsäure $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Diäthyl-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 498) mit 25%iger Salzsäure auf 100° (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1823). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

$C_2H_5\cdot N$—CO
OC C—NH
$C_2H_5\cdot N$—C—NH >CO

3.7-Diäthyl-harnsäure $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BILTZ, SEDLATSCHEK, *B.* **57** [1924], 176. — *B.* Beim Erwärmen von 3.7.9-Triäthyl-harnsäure mit Salzsäure (DRYGIN, *J.* **1864**, 630). — Tafeln.

HN—CO
OC C—$N(C_2H_5)$
$C_2H_5\cdot N$—C—NH >CO

3.9-Diäthyl-harnsäure $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BILTZ, SEDLATSCHEK, *B.* **57** [1924], 175. — *B.* Beim Erhitzen von 9-Äthyl-harnsäure mit Äthyljodid und Alkalilauge im Rohr auf 80—100° (ARMSTRONG, *B.* **33**, 2311). Neben 3.7.9-Triäthyl-harnsäure beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit Äthyljodid auf 100—120° (DRYGIN, *J.* **1864**, 630). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 314° (Zers.) (A.). Sublimierbar (D.). Unlöslich in Äther (D.), löslich in ca. 120 Tln. siedendem Wasser und in ca. 50 Tln. siedendem Alkohol (A.). Wird aus der Lösung in verd. Kalilauge durch Salzsäure gefällt (D.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (D.).

HN—CO
OC C—NH
$C_2H_5\cdot N$—C—$N(C_2H_5)$ >CO

3.7.9-Triäthyl-harnsäure $C_{11}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BILTZ, SEDLATSCHEK, *B.* **57** [1924], 176. — *B.* Neben 3.9-Diäthyl-harnsäure beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit Äthyljodid auf 100—120° (DRYGIN, *J.* **1864**, 630). — Nadeln. Leicht sublimierbar (D.). Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (D.). Löslich in kalter verdünnter Kalilauge (D.). — Beim Erwärmen der Lösung in Salzsäure entsteht 3.7-Diäthyl-harnsäure (D.; vgl. B., S.).

HN—CO
OC C—$N(C_2H_5)$
$C_2H_5\cdot N$—C—$N(C_2H_5)$ >CO

9-Phenyl-harnsäure $C_{11}H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 496) mit 20%iger Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **33**, 1704). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser) (F.). Zersetzt sich bei ca. 320° (F.). Löslich in ca. 120 Tln. siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig (F.). Löslich in warmer konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, leicht löslich in verd. Alkalilaugen und heißem verdünntem Ammoniak (F.). Geschwindigkeit der Absorption von gasförmigem Ammoniak: HANTZSCH, WIEGNER, *Ph. Ch.* **61**, 483. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und alkal. Permanganat-Lösung (F.). Wird von Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; dabei entsteht wenig Alloxan (F.). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 170° entstehen Aminoessigsäure, Anilin und Salmiak (F.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° entsteht hauptsächlich 9-Phenyl-2.6-dichlor-8-oxy-purin (S. 432) (F.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und verd. Kalilauge im Rohr auf 85° als Endprodukt 1.3.7-Trimethyl-9-phenyl-harnsäure (s. u.) (F.). — $KC_{11}H_7O_3N_4$ (bei 135°). Nadeln (F.).

HN—CO
OC C—NH
HN—C—$N(C_6H_5)$ >CO

9-Phenyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin (9-Phenyl-2.8-dioxy-6-amino-purin) $C_{11}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-2.8-dichlor-6-amino-purin (S. 428) oder von 9-Phenyl-2-chlor-8-oxy-6-amino-purin (S. 481) mit Salzsäure (D: 1,19) auf 125—130° (FOURNEAU, *B.* **34**, 115, 117). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 285°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalilaugen und heißer verdünnter Salzsäure. — Beim Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure entsteht eine chlorhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 210°. — Hydrochlorid. Nadeln. — Chloroaurat. Prismen. — Chloroplatinat. Nadeln.

HN—C:NH
OC C—NH
HN—C—$N(C_6H_5)$ >CO

1.3.7-Trimethyl-9-phenyl-harnsäure $C_{14}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-harnsäure mit Methyljodid in alkal. Lösung im Rohr auf 85° (E. FISCHER, *B.* **33**, 1708). — Tafeln (aus Alkohol). F: 265—266° (korr.). Bei höherer

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$
$CH_3\cdot N$—C—$N(C_6H_5)$ >CO

Temperatur größtenteils unzersetzt destillierbar. Löslich in ca. 30 Tln. siedendem Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Wasser und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilauge.

1.3-Diphenyl-harnsäure $C_{17}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Diphenyl-pseudo-harnsäure (Bd. XXV, S. 498) mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (Whiteley, *Soc.* **91**, 1341). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 306°.

$C_6H_5\cdot N$—CO
OC C—NH
$C_6H_5\cdot N$—C—NH >CO

3.9-Dimethyl-7-benzyl-harnsäure $C_{14}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3.9-Dimethyl-harnsäure mit Benzylchlorid in alkal. Lösung (E. Fischer, D.R.P. 91811; *Frdl.* **4**, 1253). — Blättchen (aus Alkohol). F: 282—283° (unkorr.). Löslich in ca. 300 Tln. siedendem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in alkal. Lösung 1.3.9-Trimethyl-7-benzyl-harnsäure.

HN—CO
OC C—$N(CH_2\cdot C_6H_5)$
$CH_3\cdot N$—C—$N(CH_3)$ >CO

1.3.9-Trimethyl-7-benzyl-harnsäure $C_{15}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.3.9-Trimethyl-harnsäure mit Benzylchlorid in alkal. Lösung auf 100° (E. Fischer, D.R.P. 91811; *Frdl.* **4**, 1254). Beim Behandeln von 3.9-Dimethyl-7-benzyl-harnsäure mit Methyljodid in alkal. Lösung (F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—173°. Unlöslich in Alkalilaugen.

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_2\cdot C_6H_5)$
$CH_3\cdot N$—C—$N(CH_3)$ >CO

4. Weitere N-Derivate der Harnsäure.

7-Oxymethyl-harnsäure $C_6H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Formaldehyd auf eine Lösung von Harnsäure in Kalilauge (Boehringer & Söhne, D. R. P. 102158; *C.* **1899** I, 1261; *Frdl.* **5**, 827; Nicolaier, *C.* **1907** I, 949). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 320°, ohne zu schmelzen (B. & S., D. R. P. 102158; N.). Formaldehyd-Abspaltung beginnt bereits bei 37° (N.). 1 Tl. löst sich bei 18° in 400 Tln. Wasser (N.). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen (B. & S., D. R. P. 102158). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 7-Methyl-harnsäure (B. & S., D. R. P. 105345, 109665; *C.* **1900** I, 270; II, 459; *Frdl.* **5**, 831, 832). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte (B. & S., D. R. P. 102158). Spaltet in alkal. Lösung in der Kälte (N.) und bei längerem Kochen mit Wasser Formaldehyd unter Regenerierung von Harnsäure ab (B. & S., D. R. P. 102158). — Physiologisches Verhalten: N. — Gibt mit Salpetersäure oder Chlorwasser die Murexid-Reaktion (B. & S., D. R. P. 102158).

HN—CO
OC C·$N(CH_2\cdot OH)$
HN—C—NH >CO

3-Methyl-7-oxymethyl-harnsäure $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-harnsäure und Formaldehyd-Lösung beim Kochen (Boehringer & Söhne, D. R. P. 106503; *C.* **1900** I, 1084; *Frdl.* **5**, 830) oder beim Aufbewahren in Kalilauge bei Zimmertemperatur (B. & S., D. R. P. 102158; *C.* **1899** I, 1261; *Frdl.* **5**, 827). Beim Erhitzen einer Lösung von 7-Oxymethyl-harnsäure oder 7.9-Bis-oxymethyl-harnsäure, gelöst in verd. Kalilauge, mit Methyljodid im Rohr auf ca. 85° (B. & S., D. R. P. 106493; *C.* **1900** I, 1083; *Frdl.* **5**, 829). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 310° und 320° (B. & S., D. R. P. 102158). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen, Ammoniak und rauchender Salzsäure (B. & S., D. R. P. 102158). — Bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure entsteht 3.7-Dimethyl-harnsäure (B. & S., D. R. P. 105345; *C.* **1900** I, 270; *Frdl.* **5**, 831). — Gibt die Murexid-Reaktion (B. & S., D. R. P. 102158).

HN—CO
OC C—$N(CH_2\cdot OH)$
$CH_3\cdot N$—C—NH >CO

1.3-Dimethyl-7-oxymethyl-harnsäure $C_8H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei längerem Schütteln von 3-Methyl-7-oxymethyl-harnsäure mit Methyljodid in verd. Kalilauge (Boehringer & Söhne, D. R. P. 106493; *C.* **1900** I, 1083; *Frdl.* **5**, 829). Aus 1.3-Dimethyl-harnsäure und Formaldehyd-Lösung beim Kochen (B. & S., D. R. P. 106503; *C.* **1900** I, 1084; *Frdl.* **5**, 830) oder beim Aufbewahren in alkal. Lösung (B. & S., D. R. P. 102158; *C.* **1899** I, 1261; *Frdl.* **5**, 827). — Nädelchen oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen über 300° (B. & S., D. R. P. 102158). — Liefert beim Kochen mit Wasser 1.3-Dimethyl-harnsäure (B. & S., D. R. P. 102158).

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_2\cdot OH)$
$CH_3\cdot N$—C—NH >CO

1.7-Dimethyl-3-methoxymethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin $C_9H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.7-Dimethyl-3-methoxymethyl-8-chlor-xanthin (S. 474) beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 130—135° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 111312; *C.* **1900** II, 604; *Frdl.* **6**, 1178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 253—255°. Sehr schwer löslich in kaltem

$CH_3\cdot N$—CO
OC C—$N(CH_3)$
$CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot N$—C—NH >C:NH

Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol in der Siedehitze; leicht löslich in rauchender Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

7.9-Bis-oxymethyl-harnsäure $C_7H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Harnsäure und Formaldehyd-Lösung beim Erhitzen auf 100—110° (WEBER, POTT, TOLLENS, *B.* **30**, 2514; W., T., *A.* **299**, 345; NICOLAIER, *C.* **1907** I, 949) neben einem gummiartigen Produkt, das auf 1 Mol Harnsäure 4—5 Mol Formaldehyd enthält (W., P., T.; W., T.). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 300—400 Tln. Wasser; löslich in verd. Säuren (N.). — Gibt beim Kochen mit Wasser Harnsäure und Formaldehyd (W., P., T.; N.). Zeigt die Murexid-Reaktion (N.). — $CaC_7H_6O_5N_4$. Weißer, amorpher Niederschlag (W., T.). — $Ba(C_7H_7O_5N_4)_2$. Weißer, amorpher Niederschlag (W., T.).

```
HN—CO
 |    |
OC   C—N(CH2·OH)\
 |    ||          >CO
HN—C—N(CH2·OH)/
```

Anhydrid der 7.9-Bis-oxymethyl-harnsäure(?) $C_7H_6O_4N_4$ =

```
    NH·CO·C—N———CH2
   /      ||   \     \
OC        ||    >CO   >O (?).
   \      ||   /     /
    NH———C—N———CH2
```

B. Beim Lösen von Polyoxymethylen und Harnsäure oder von 7.9-Bis-oxymethyl-harnsäure in konz. Schwefelsäure (NICOLAIER, *C.* **1907** I, 950). — Amorphes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen, Ammoniak und Soda-Lösung; spaltet beim Erhitzen dieser Lösungen sowie beim Erhitzen für sich auf 125° Formaldehyd ab.

N-Methylaminoacetyl-harnsäure, N-Methylglycyl-harnsäure, Sarkosinharnsäure $C_8H_9O_4N_5 = C_5H_3O_3N_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. Harnsäure mit 3 Tln. Sarkosin auf 210° (BAUMANN, *B.* **7**, 1152; MYLIUS, *B.* **17**, 518). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (M.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (B.); leicht löslich in Alkalilaugen, unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure (M.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung langsam in der Wärme (M.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° oder mit festem Kaliumhydroxyd auf 110° in Sarkosin und Harnsäure (M.). Liefert mit Brom Bromsarkosinmesoharnsäure (s. u.) (M.). — Gibt die Murexid-Reaktion (M.). — $Ag_2C_8H_7O_4N_5$. Amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure (M.). — Acetat. Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in kaltem Eisessig, leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt freie Sarkosinharnsäure (M.).

„Bromsarkosinmesoharnsäure" $C_8H_7O_5N_4Br = C_5H_2O_4N_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)Br(?)$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Sarkosinharnsäure mit Brom (MYLIUS, *B.* **17**, 521). Aus Sarkosinmesoharnsäure (s. u.) und Bromwasser (M.). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — Geht durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniak in Sarkosinmesoharnsäure über. Löst sich sehr leicht in Barytwasser; durch überschüssiges Barytwasser entstehen sofort Bariumbromid und die Bariumsalze der Oxalsäure und einer stickstoffhaltigen Säure. Die Lösung in Salpetersäure gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Silberbromid.

„Sarkosinmesoharnsäure" $C_8H_8O_5N_4 = C_5H_2O_4N_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3(?)$. *B.* Beim Behandeln von Bromsarkosinmesoharnsäure mit Ammoniak oder besser beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße wäßrige Lösung (MYLIUS, *B.* **17**, 524). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Wird von FEHLINGscher Lösung, Kaliumpermanganat usw. sehr leicht oxydiert. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, Salzsäure oder Ammoniak auf 150° unverändert. Liefert mit Chlor oder Brom sofort Chlor- oder Bromsarkosinmesoharnsäure. Bei der Kalischmelze wird Sarkosin abgespalten. — $NH_4C_8H_7O_5N_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_6O_5N_4$. Amorpher Niederschlag. — Acetat $C_8H_8O_5N_4 + C_2H_4O_2$. Schwer löslich in Eisessig. Verliert beim Abdampfen mit Wasser alle Essigsäure.

B. Schwefelanaloga der Harnsäure.

2.6-Dioxo-8-thion-hexahydropurin bezw. **2.6-Dioxy-8-mercapto-purin (8-Mercapto-xanthin)** $C_5H_4O_2N_4S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **8-Thioharnsäure.** *B.* Beim Kochen von 4.5-Diamino-uracil (Bd. XXV, S. 481) mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 142468; *C.* **1903** II, 80; *Frdl.* **7**, 668). Aus dem Ammoniumsalz der 8-Thio-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 497) beim Kochen mit 20%iger Salzsäure (E. FISCHER, TÜLLNER, *B.* **35**, 2570; B. & S., D. R. P. 141974; *C.* **1903** II, 79; *Frdl.* **7**, 668). Beim Behandeln von 8-Brom-xanthin mit Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 120° (F., *B.* **31**, 445; B. & S., D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 862). Man erhitzt das Monokaliumsalz der Harnsäure mit Schwefelkohlenstoff und Wasser im Rohr auf ca. 150° (B. & S., D. R. P. 128117; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1188). — Krystallpulver mit $1H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 150° (F.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu

```
      HN—CO                      N=C·OH
      |   |                      |   |
I.   OC   C—NH\         II. HO·C    C—NH\
      |   ||    >CS              ||   ||    >C·SH
      HN—C—NH/                   N—C———N/
```

schmelzen (F.). Sehr schwer löslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in konz. Schwefelsäure, sehr schwer in konz. Salzsäure, sehr leicht in Alkalilaugen (F.). — Liefert beim Kochen mit Mangandioxyd und Wasser, beim Behandeln in rauchender Salzsäure mit Natriumnitrit-Lösung oder beim Versetzen der Soda-Lösung mit Wasserstoffperoxyd Xanthin (B. & S., D. R. P. 143725; *C.* **1903** II, 474; *Frdl.* 7, 669).

3-Methyl-8-thio-harnsäure $C_6H_6O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-harnsäure beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge im Rohr auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 133300; *C.* **1902** II, 314; *Frdl.* **6**, 1189). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Beginnt bei 340° unter teilweisem Schmelzen sich zu zersetzen. 1 Tl. löst sich in 400 Tln. Wasser. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag.

```
    HN—CO
    OC  C—NH
    |   ||    >CS
CH3·N—C—NH
```

9-Methyl-8-thio-harnsäure $C_6H_6O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Methyl-8-thio-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 497) durch Kochen mit 5%iger Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 120437; *C.* **1901** I, 1219; *Frdl.* **6**, 1180). — Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. Die Suspension in Salzsäure gibt mit Natriumnitrit unter Bildung eines gelben Zwischenprodukts 9-Methyl-xanthin. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein amorphes, beim Kochen beständiges Silbersalz.

```
HN—CO
OC  C——NH
|   ||      >CS
HN—C—N(CH3)
```

1.3-Dimethyl-8-thio-harnsäure (8-Mercapto-theophyllin) $C_7H_8O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-harnsäure beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge im Rohr auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 133300; *C.* **1902** II, 314; *Frdl.* **6**, 1189). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt gegen 320° (Zers.). Löslich in 250 Tln. kochendem Wasser.

```
CH3·N—CO
    OC  C—NH
    |   ||    >CS
CH3·N—C—NH
```

1.3.7-Trimethyl-8-thio-harnsäure (8-Mercapto-kaffein) $C_8H_{10}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Kaliumhydrosulfid-Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **32**, 485 Anm.; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 860). — Nadeln (aus viel Alkohol). Schmilzt bei 316° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung (F.). — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung entsteht Kaffein (F.).

```
CH3·N—CO
    OC  C—N(CH3)
    |   ||       >CS
CH3·N—C——NH
```

9-Phenyl-8-thio-harnsäure $C_{11}H_8O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 9-Phenyl-8-thio-pseudoharnsäure (Bd. XXV, S. 497) durch Kochen mit rauchender Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 120437; *C.* **1901** I, 1219; *Frdl.* **6**, 1180). — Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen und Ammoniak. Gibt mit Silbernitrat einen hellgelben, amorphen Niederschlag.

```
HN—CO
OC  C———NH
|   ||       >CS
HN—C—N(C6H5)
```

2.6.8-Trithion-hexahydropurin bezw. **2.6.8-Trimercapto-purin** $C_5H_4N_4S_3$, Formel I bezw. II bezw. weitere desmotrope Formen, **Trithioharnsäure.** *B.* Beim Erhitzen von 2.6.8-Trichlor-purin mit überschüssiger Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* **31**, 443; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 860). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (F.). Äußerst schwer löslich in Wasser und Alkohol; sehr leicht löslich in Alkalilaugen, löslich in kalter konz. Schwefelsäure (F.). — Bariumsalz. Blaßgelbe Nadeln.

```
    HN—CS                    N=C·SH
I.  SC  C—NH          II. HS·C  C—NH
    |   ||    >CS          ||   ||    >C·SH
    HN—C—NH                N—C——N
```

7-Methyl-trithioharnsäure $C_6H_6N_4S_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-2.6.8-trichlor-purin beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 100° (E. FISCHER, *B.* **31**, 442; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 100875; *C.* **1899** I, 957; *Frdl.* **5**, 860). — Schwefelgelbes Krystallpulver mit 1 H_2O (aus Wasser), das bei 130° entweicht. Zersetzt sich beim Erhitzen auf hohe Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton; schwer löslich in konz. Salzsäure, leicht in konz. Schwefelsäure und Alkalilaugen.

```
HN—CS
SC  C—N(CH3)
|   ||       >CS
HN—C——NH
```

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3N_4$.

1. $N^4.N^5$-Carbonyl-[2.6-dioxo-4.5-diimino-hexahydropyrimidin] $C_5H_2O_3N_4$, s. nebenstehende Formel.

```
HN—CO
OC  C=N
|   |    >CO
HN—C=N
```

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-xanthin $C_{11}H_8O_5N_6S$, Formel I bezw. II (S. 537), bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 71. — *B.* Aus

Xanthin und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Barytwasser (BURIAN, *B.* **37**, 703). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Bleibt beim Erhitzen auf 265° unverändert. Löslich in kaltem,

I. HN—CO; OC C=N; HN—C=N >C:N·NH·C_6H_4·SO_3H II. HN—CO; OC C—NH; HN—C——N >C·N:N·C_6H_4·SO_3H

leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in Alkalilaugen mit tiefroter Farbe.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-guanin $C_{11}H_9O_4N_7S$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 71. — *B.* Aus

III. HN—CO; HN:C C=N; HN—C=N >C:N·NH·C_6H_4·SO_3H IV. HN—CO; HN:C C—NH; HN—C——N >C·N:N·C_6H_4·SO_3H

Guanin und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Barytwasser (BURIAN, *B.* **37**, 705). — Gelbrote Nädelchen. Bleibt beim Erhitzen auf 270° unverändert. Löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalilaugen, Ammoniak und verd. Barytwasser mit tiefroter Farbe.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-theophyllin $C_{13}H_{12}O_5N_6S$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, *H.* **60**, 71. — *B.* Aus

V. CH_3·N—CO; OC C=N; CH_3·N—C=N >C:N·NH·C_6H_4·SO_3H VI. CH_3·N—CO; OC C—NH; CH_3·N—C——N >C·N:N·C_6H_4·SO_3H

Theophyllinnatrium-Lösung und p-Diazobenzolsulfonsäure (BURIAN, *B.* **37**, 704). — Orangerote Nädelchen. Bleibt beim Erhitzen auf 265° unverändert. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; die Lösung in Alkalilaugen ist gelbrot.

2. 5.2′.6′(oder 6.2′.6′)-Trioxo-hexahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin][1]) $C_6H_4O_3N_4$, Formel VII oder VIII.

VII. OC—NH—C—CO—NH; HC=N—C—NH—CO   VIII. HC=N—C—CO—NH; OC—NH—C—NH—CO

1′.3′-Dimethyl-5.2′.6′(oder 6.2′.6′)-trioxo-hexahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin][1]) („Dimethyl-trioxy-azinpurin") $C_8H_8O_3N_4$, Formel IX oder X, bezw.

IX. OC—NH—C—CO—N·CH_3; HC=N—C—N(CH_3)—CO   X. HC=N—C—CO—N·CH_3; OC—NH—C—N(CH_3)—CO

desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Dichloressigsäure-äthylester auf dem Wasserbad (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3962). — Krystalle (aus Alkohol). F: 279°. Krystalle (aus Wasser), F: 282°. Löslich in Wasser von 20° im Verhältnis 1:34, sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Pyridin; löslich in Salzsäure.

3. Trioxo-Verbindungen $C_7H_6O_3N_4$.

1. ***Bis-[5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-keton*** $C_7H_6O_3N_4$ = H_2C——C·CO·C——CH_2; OC·NH·N   N·NH·CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben Pyrazolon-(3) bei der Destillation der Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) mit Natronkalk (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 58; *B.* **26**, 2054). — Dickes, gelbes Öl. Kp: 203—204°. Färbt sich am Licht braun.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{12}O_2N_6$ = H_2C——C·C(:N·NH·C_6H_5)·C——CH_2; OC·NH·N   N·NH·CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von Bis-[5-oxo-pyrazolinyl-(3)]-keton mit essigsaurem Phenylhydrazin (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 59; *B.* **26**, 2055). — Gelbe Flocken (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *6.2'.6'(oder 5.2'.6')-Trioxo-5(oder 6)-methyl-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin]* [1]) $C_7H_6O_3N_4$, Formel I oder II.

```
I.  CH3·C==N—C—CO—NH          II.  OC—NH—C—CO—NH
        |       ||     |              |       ||     |
        OC—NH—C—NH—CO               CH3·C==N—C—NH—CO
```

6.2'.6'(oder 5.2'.6')-Trioxo-5.3'(oder 6.3')-dimethyl-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin] („Trioxy-dimethyl-azinpurin") $C_8H_8O_3N_4$, Formel III oder IV,

```
      CH3·C==N—C—CO—NH               OC—NH—C—CO—NH
III.  OC—NH—C—N—CO             IV.  CH3·C==N—C—N—CO
                 CH3                               CH3
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von 3-Methyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Brenztraubensäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3961). — Krystalle mit 1 H_2O (durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung). F: 323—324°. Löslich in siedendem Wasser im Verhältnis 1:360, in Wasser von 20° 1:941, in 2%iger Soda-Lösung von 20° 1:53; sehr leicht löslich in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin, löslich in Methylalkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Alkalilaugen.

6.2'.6'(oder 5.2'.6')-Trioxo-5.1'.3'(oder 6.1'.3')-trimethyl-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin] („Trioxy-trimethyl-azinpurin") $C_9H_{10}O_3N_4$, Formel V oder VI, bezw.

```
    CH3·C==N—C—CO—N·CH3              OC—NH—C—CO—N·CH3
V.  OC—NH—C—N—CO                VI.  CH3·C==N—C—N—CO
               CH3                                CH3
```

desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Brenztraubensäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3962). — Gelbe Krystalle (aus Ameisensäure). F: 309°. Löslich in siedendem Wasser 1:187,5; leicht löslich in Pyridin, Amylalkohol, Anilin und Nitrobenzol, schwer in Alkohol; sehr leicht löslich in Alkalilaugen; 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 15 Tln. 2%iger Soda-Lösung.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3N_4$.

2'.6'-Dioxo-5(oder 6)-methyl-6(oder 5)-acetyl-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin] [1]) $C_9H_8O_3N_4$, Formel VII oder VIII.

```
      CH3·   N     CO—NH             CH3·CO·   N     CO—NH
VII.                                VIII.
      CH3·CO·  N     NH—CO           CH3·      N     NH—CO
```

2'.6'-Dioxo-5.3'(oder 6.3')-dimethyl-6(oder 5)-acetyl-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin] („Dioxy-dimethyl-acetyl-azinpurin") $C_{10}H_{10}O_3N_4$, Formel IX oder X, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482)

```
     CH3·     N     CO—NH            CH3·CO·   N     CO—NH
IX.  CH3·CO·  N     N—CO        X.   CH3·      N     N—CO
                    CH3                              CH3
```

und Triketopentan in verd. Essigsäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3961). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 267°. Löslich in siedendem Wasser im Verhältnis 1:230; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther; löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

2'.6'-Dioxo-5.1'.3'(oder 6.1'.3')-trimethyl-6(oder 5)-acetyl-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin] („Dioxy-trimethyl-acetyl-azinpurin") $C_{11}H_{12}O_3N_4$, Formel XI oder XII. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) und Triketo-

```
     CH3·     N     CO—N·CH3          CH3·CO·   N     CO—N·CH3
XI.  CH3·CO·  N     N—CO         XII. CH3·      N     N—CO
                    CH3                               CH3
```

pentan in verd. Essigsäure (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3961). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165° (Rotfärbung). 1 Tl. löst sich in 124 Tln. siedendem Wasser, in 481 Tln. Wasser von 20°, in 20 Tln. heißem Alkohol und in 117 Tln. 2%iger Salzsäure.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3N_4$.

[2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin]-[2'.3'-dihydro-perimidin]-spiran-(5.2'), N⁵.N'⁵-[Naphthylen-(1.8)]-[5.5-diamino-barbitursäure] $C_{14}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) und Alloxan beim Erhitzen über 100° oder beim Kochen in verd. Essigsäure (SACHS, *A.* **365**, 155). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Zersetzt sich bei längerem Kochen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung.

$C_{10}H_6<(NH)(NH)>C<(CO\cdot NH)(CO\cdot NH)>CO$

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_4N_4$.

Hydrazioxalyl $C_4H_4O_4N_4 = \begin{matrix} OC\cdot NH\cdot NH\cdot CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OC\cdot NH\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ s. Bd. II, S. 559.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_4$.

1. **Hydrazin-N.N';N.N'-tetracarbonsäure-diimid, 3.5-Dioxo-1.2.4-triazolidin-[dicarbonsäure-(1.2)-imid]** $C_4H_2O_4N_4 = HN<\begin{matrix} CO-N-CO \\ | \\ CO-N-CO \end{matrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen.

3.5-Diimino-1.2.4-triazolidin-[dicarbonsäure-(1.2)-imid], „Urazoguanazol" $C_4H_4O_2N_6 = HN<\begin{matrix} CO-N-C(:NH) \\ | \\ CO-N-C(:NH) \end{matrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Urazol (S. 192) und Dicyandiamid auf 160° oder von Guanazol (S. 193) und Biuret auf 140—165° (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 498, 506). — Farbloses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in Kalilauge, schwer in Ammoniak und daraus durch Säuren fällbar.

„Imidurazolimidurazol" $C_4H_4O_2N_6 = HN<\begin{matrix} C(:NH)-N-CO \\ | \\ CO-N-C(:NH) \end{matrix}>NH$ oder $HN<\begin{matrix} C(:NH)-N-C(:NH) \\ | \\ CO-N-CO \end{matrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydrazin mit 2 Mol salzsaurem Dicyandiamidin auf 160—200° (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 487, 499, 508). Aus dem Urazol-monoimid vom Schmelzpunkt 285° (S. 192) beim Erhitzen mit salzsaurem Dicyandiamidin auf 160—200° (P., R.). — Undeutlich krystallinisches Pulver (aus siedendem Wasser + Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar.

„Imidurazoguanazol" $C_4H_5ON_7 = HN<\begin{matrix} C(:NH)\cdot N-CO \\ | \\ C(:NH)\cdot N\cdot C(:NH) \end{matrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Guanazoguanazol (s. u.) mit verd. Salzsäure (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 505). — Krystalle. Unlöslich in Wasser. Löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Mineralsäuren fällbar. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Salzsäure. Die Lösung in Kalilauge gibt auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung einen farblosen, flockigen Niederschlag.

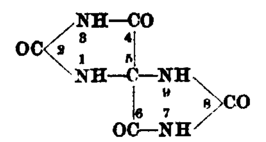
„Guanazoguanazol" $C_4H_6N_8 = HN<\begin{matrix} C(:NH)-N-C(:NH) \\ | \\ C(:NH)-N-C(:NH) \end{matrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Guanazol (S. 193) mit wäßr. Dicyandiamid-Lösung (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 496, 500). Beim Erhitzen von Hydrazin-monohydrochlorid

mit ca. 2 Mol Dicyandiamid auf 100—160° (P., R.). — Blättchen (aus viel Wasser). Schmilzt nicht beim Erhitzen auf dem Platinblech. Sublimiert beim Erhitzen im Röhrchen unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Löslich in Mineralsäuren und daraus durch Alkalilaugen fällbar. Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in Imidurazoguanazol (S. 539) über. — $C_4H_6N_8 + AgNO_3$. Farbloser Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $2C_4H_6N_8 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen. — Pikrat $C_4H_6N_8 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser), die bei ca. 270° erweichen und bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Diacetylderivat $C_8H_{10}O_2N_8 = C_4H_4N_8(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem Triacetylderivat (s. u.) beim Kochen von Guanazoguanazol mit 5 Tln. Acetanhydrid (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 504). — Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und überschüssigem Acetanhydrid.

Triacetylderivat $C_{10}H_{12}O_3N_8 = C_4H_3N_8(CO\cdot CH_3)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Farbloses Pulver. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **31** I, 504, 505). Unlöslich in Wasser; löslich in überschüssigem Acetanhydrid.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_5H_4O_4N_4$.



1. ***Dilactam der Diureidomalonsäure, Bis-[2.5-dioxo-imidazolidin]-spiran-(4.4'), Di-hydantoin-spiran-(5.5'), Spirodihydantoin*** $C_5H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Die in dieser Formel angegebene Bezifferung bezieht sich auf die vom Namen „Spirodihydantoin" abgeleiteten Namen.

1.3.1'-Trimethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.3.9-Trimethyl-spirodihydantoin (Hypokaffein) $C_8H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **44** [1911], 285; *J. pr.* [2] **145** [1936], 221. — *B.* Beim Behandeln von 1.3.7-Trimethyl-harnsäure mit Chlor in rauchender Salzsäure bei —10° (E. FISCHER, *A.* **215**, 279, 288). Beim Erwärmen von 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther mit rauchender Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (F., *A.* **215**, 281, 288). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **6**, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 597). F: 182° (F.), 185—186° (BI., *B.* **44**, 292). Destilliert bei höherer Temperatur größtenteils unzersetzt (F.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (F.). — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (F.). Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 150° vollständig unter Kohlendioxyd-Entwicklung zerlegt (F.). Verändert sich nicht beim Kochen mit Chromschwefelsäure, saurer Permanganat-Lösung, rauchender Salpetersäure sowie Chlor- und Bromwasser (F.). Beständig gegen rauchende Jodwasserstoffsäure, Zinn und Salzsäure, starke Salzsäure, Essigsäureanhydrid sowie Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (F.). Zerfällt beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von basischem Bleiacetat oder mit überschüssigem Barytwasser in Kohlendioxyd und Kaffolin (Bd. XXV, S. 477) (F.; vgl. BI., *B.* **44**, 298). — $AgC_8H_9O_4N_4$. Prismen (BI., *B.* **44**, 293; vgl. F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). — $Ba(C_8H_9O_4N_4)_2$ (BI., *B.* **44**, 293; vgl. F.). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (F.). Wird von überschüssigem Barytwasser schon bei Zimmertemperatur unter Abscheidung von Bariumcarbonat zerlegt (F.).

1.3.1'.3'-Tetramethyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.3.7.9-Tetramethyl-spirodihydantoin (Oxytetramethylharnsäure) $C_9H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **44** [1911], 285, 294; *J. pr.* [2] **145** [1936], 222. — *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tetramethylharnsäure in alkoholfreiem Chloroform und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **30**, 3012). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (korr.) (F.). Leicht sublimierbar (F.). Löst sich in warmem verdünntem Barytwasser unter Zersetzung (F.).

1.1'-Dimethyl-3-äthyl-[di-hydantoin-spiran-(5.5')], 1.9-Dimethyl-3-äthyl-spirodihydantoin (Hypoäthyltheobromin) $C_9H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, *B.* **44** [1911], 287; *J. pr.* [2] **145** [1936], 222; BI., MAX, *A.* **414** [1917], 90. — *B.* Neben Apoäthyltheobromin (Syst. No. 4673) beim Einleiten von Chlor in eine auf —10° abgekühlte Lösung von 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure in rauchender Salzsäure (E. FISCHER, *A.* **215**, 308). — Krystalle (aus Wasser). F: 142° (F.). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (F.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (F.).

2. ***1.3.5.7-Tetraoxo-oktahydro-2.4.6-triaza-indolizin, 4.6-Dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-[dicarbonsäure-(1.2)-imid]*** $C_5H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel.

2.4-Dimethyl-1.3.5.7-tetraoxo-oktahydro-2.4.6-triaza-indolizin (?), 3-Methyl-4.6-dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin-[dicarbonsäure-(1.2)-methylimid] (?) („Hydrotheobromursäureanhydrid") $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel.

OC—N(CH$_3$)—CH—CO
| | >N·CH$_3$ (?)
HN—CO—N—CO

Zur Konstitution vgl. Biltz, *B.* **67** [1934], 1859. — *B.* Beim Erhitzen von Theobromursäure (Bd. XXV, S. 480) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad (E. Fischer, Frank, *B.* **30**, 2610). — Nadeln (aus Wasser). F: 264° (korr.; Zers.) (Fi., Fr.). Löslich in ca. 60 Tln. siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (Fi., Fr.). Löst sich leicht in verd. Alkalilauge sowie in warmem Ammoniak unter Umwandlung in Hydrotheobromursäure (S. 314) (Fi., Fr.).

3. [2.5-Dioxo-imidazolidyl-(4)]-[2.5-dioxo-4-methyl-imidazolidyl-(4)]-methan, Dilactam der α.α'-Diureido-α-methyl-glutarsäure, „Hydropyruvinureid" $C_8H_{10}O_4N_4$ = OC<(NH·CH·CH$_2$·C(CH$_3$)·NH)(NH·CO OC——NH)>CO. *B.* Bei der Reduktion von Pyruvinureid (s. u.) oder von bromwasserstoffsaurem Pyruvinureidhydrat (S. 542) mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (Gabriel, *A.* **348**, 68, 69). Beim Eindampfen des aus α.α'-Diamino-α-methyl-glutarsäure und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung erhaltenen Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (Ga.). — Farblose Platten (aus Wasser). Wird gegen 282° dunkelbraun und schmilzt unter Zersetzung gegen 299°. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser im Autoklaven auf 165° dl-Alanin. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 165° erhält man α.α'-Diamino-α-methyl-glutarsäure.

[3-Methyl-2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-[2.5-dioxo-3.4-dimethyl-imidazolidyl-(4)]-methan $C_{10}H_{14}O_4N_4$ = OC<(N(CH$_3$)·CH·CH$_2$·C(CH$_3$)·N(CH$_3$))(NH—CO OC——NH)>CO. *B.* Aus dem Hydrobromid des Dimethylpyruvinureidhydrats (s. u.) bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (Gabriel, *A.* **348**, 77). — Blättchen (aus Wasser). F: 275—277°.

4. Bis-[4.6-dioxo-5.5-diäthyl-hexahydro-pyrimidyl-(2)], N^α.N'^α; N^β.N'^β-Bis-diäthylmalonyl-[α.α.β.β-tetraamino-äthan] $C_{16}H_{26}O_4N_4$ = $(C_2H_5)_2C<^{CO·NH}_{CO·NH}>CH·HC<^{NH·CO}_{NH·CO}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei allmählichem Zusatz von 3%igem Natriumamalgam zu einer wäßr. Suspension von 5.5-Diäthyl-2-thio-barbitursäure (Einhorn, v. Diesbach, *B.* **40**, 4903; Einh., *A.* **359**, 174). — Prismen mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 110° und schmilzt bei 340°. Die wasserhaltige Verbindung löst sich in kaltem Eisessig und warmem, absolutem Alkohol; die wasserfreie Verbindung löst sich in siedendem, absolutem Alkohol erst auf Zusatz von etwas Wasser; sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich aber unverändert in warmer rauchender Salpetersäure. Löslich in Soda-Lösung und Natronlauge.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_4$.

[2.5-Dioxo-4-methyl-imidazolidyl-(4)]-[2.5-dioxo-imidazolidyliden-(4)]-methan, „Pyruvinureid, Dipyruvinureid" $C_8H_8O_4N_4$ = OC<(NH·C:CH·C(CH$_3$)·NH)(NH·CO OC——NH)>CO. Zur Konstitution vgl. Gabriel, *A.* **348**, 53; Davidson, *Am. Soc.* **47** [1925], 256; D., Johnson, *Am. Soc.* **47**, 561, 565. — *B.* Beim Kochen von 5-Ureido-5-methyl-hydantoin (Bd. XXV, S. 478) mit konz. Salzsäure (Grimaux, *A. ch.* [5] **11**, 377). Beim Erwärmen von 5-Methyl-hydantoin mit gesättigtem Bromwasser im Rohr auf dem Wasserbad (Ga., *A.* **348**, 57). Man gibt zu einer Lösung von 8 g 5-Methyl-hydantoin in 32 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad 23 cm³ Brom-Eisessig-Lösung (= 11,5 g Brom), erwärmt die farblose Lösung 1—2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß, dampft auf dem Wasserbad ein und kocht den erhaltenen Syrup mit 60 cm³ Wasser auf (Ga., *A.* **348**, 52, 58). Aus Pyruvinureidhydrat (s. u.) beim Erwärmen mit bromwasserstoffhaltigem Eisessig oder besser mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Ga., *A.* **348**, 61; vgl. Andreasch, *M.*

23, 813). Beim Erhitzen von 5-Methyl-hydantoin mit 5-Brommethylen-hydantoin (Bd. XXIV, S. 340) in Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf dem Wasserbad (GA., *A.* **348**, 53, 68). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 260° gelb und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 283° (GA.), ca. 290° (D.; D., J.). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (GR.). Wird aus der farblosen Lösung in Alkalilaugen von Säuren wieder gefällt (D., J.; vgl. GA.). — Geht bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid in Hydropyruvinureid (S. 541) über (GA.).

„Pyruvinureidhydrat" $C_8H_{10}O_5N_4$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 1—2-stündigem Erwärmen einer Lösung von 8 g 5-Methyl-hydantoin in 4 cm^3 Eisessig mit 23 cm^3 Brom-Eisessig-Lösung (= 11,5 g Brom) auf dem Wasserbad (GABRIEL, *A.* **348**, 52, 59; vgl. ANDREASCH, *M.* **23**, 813). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.) (GA.). Löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkalilauge (GA.). — Liefert bei der Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid Hydropyruvinureid (S. 541) (GA.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder mit Eisessig-Bromwasserstoff auf dem Wasserbad erhält man Pyruvinureid (GA.). — $C_8H_{10}O_5N_4 + HBr$. Säulen. Zersetzt sich bei ca. 210—211° (GA.). Unlöslich in Eisessig (GA.). Wird durch Wasser hydrolysiert (GA.).

[2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-imidazolidyl-(4)]-[2.5-dioxo-imidazolidyliden-(4)]-methan $C_9H_{10}O_4N_4 = OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot C:CH\cdot C(CH_3)\cdot N(CH_3)\diagdown \\ \diagdown NH\cdot CO \quad OC\text{———}NH\diagup\end{matrix}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brommethylen-hydantoin mit 1.5-Dimethyl-hydantoin in bromwasserstoffhaltigem Eisessig auf dem Wasserbad (GABRIEL, *A.* **348**, 79). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: ca. 299° bis 300° (Zers.).

„Dimethylpyruvinureidhydrat" $C_{10}H_{14}O_5N_4$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 2,2 g 1.5-Dimethyl-hydantoin in 8 cm^3 Eisessig mit 5,6 cm^3 Brom-Eisessig-Lösung (= 2,8 g Brom) auf dem Wasserbad und zersetzt das erhaltene Hydrobromid durch Lösen in heißem Wasser (GABRIEL, *A.* **348**, 76). — Platten oder Schuppen. F: ca. 255—256° (Zers.). — Bei der Reduktion des Hydrobromids mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid erhält man [3-Methyl-2.5-dioxo-imidazolidyl-(4)]-[2.5-dioxo-3.4-dimethyl-imidazolidyl-(4)]-methan (s. o.). — $C_{10}H_{14}O_5N_4 + HBr$. Nadeln. Färbt sich von 200° an dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 285°.

[3-Äthyl-2.5-dioxo-4-methyl-imidazolidyl-(4)]-[2.5-dioxo-imidazolidyliden-(4)]-methan $C_{10}H_{12}O_4N_4 = OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot C:CH\cdot C(CH_3)\cdot N(C_2H_5)\diagdown \\ \diagdown NH\cdot CO \quad OC\text{———}NH\diagup\end{matrix}CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-methyl-hydantoin mit 5-Brommethylen-hydantoin in bromwasserstoffhaltigem Eisessig (GABRIEL, *A.* **348**, 82). — Prismen (aus Wasser). F: 249°.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_4$.

1. 4.5.4'.5'-Tetraoxo-dipyrazolinyl-(3.3') $C_6H_2O_4N_4 = \begin{matrix}OC\text{——}C\text{—}C\text{——}CO \\ OC\cdot NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$.

1.1'-Diphenyl-4.4'-bis-p-tolylhydrazono-5.5'-dithion-dipyrazolinyl-(3.3') (4.4'-Bis-p-toluolazo-1.1'-diphenyl-5.5'-dithion-dipyrazolinyl-(3.3')) $C_{32}H_{26}N_8S_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\text{———}C\text{—}C\text{———}C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ SC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.
B. Bei ca. 6-stündigem Kochen von 4-p-Toluolazo-1-phenyl-3.5-dichlor-pyrazol (Bd. XXV, S. 536) mit Natriumsulfid- oder Ammoniumsulfid-Lösung (MICHAELIS, *A.* **338**, 224). — Dunkelrote Krystalle. F: 232°. Leicht löslich in Alkalilauge.

2. 3-Methyl-4-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-pyrazolon-(5), 5-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-barbitursäure $C_8H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel.

$$OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot CO\diagdown \\ \diagdown NH\cdot CO\diagup\end{matrix}C:C\text{——}C\cdot CH_3 \quad (OC\cdot NH\cdot N)$$

1-Phenyl-3-methyl-4-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-pyrazolon-(5), 5-[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-barbitursäure $C_{14}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-4-[5-oxy-barbituryl]-pyrazolon-(5) mit konz. Salzsäure (PELLIZZARI, *A.* **255**, 236; *G.* **19**, 403). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Löst sich in Alkalien.

$$OC\begin{matrix}\diagup NH\cdot CO\diagdown \\ \diagdown NH\cdot CO\diagup\end{matrix}C:C\text{——}C\cdot CH_3 \quad (OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N)$$

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_4$.

1. **1.4-Bis-diazid des Cyclohexanhexons (Trichinoyl-p-bis-diazid)** $C_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. Bd. XVI, S. 542.

2. **3.6.5'.5''-Tetraoxo-3.6.2'.5'.2''.5''-hexahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;3''.4'':4.5-benzol], [Dipyrazolono-3'.4':1.2;3''.4'':4.5-chinon]** $C_8H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

1'.1''-Diphenyl-[dipyrazolono-3'.4':1.2;3''.4'':4.5-chinon] $C_{20}H_{12}O_4N_4$, s. obenstehende Formel (R = C_6H_5). Vgl. „Dioxybenzodiphenyldipyrazolon", S. 552.

3. **2'.6'.2''.6''-Tetraoxo-3.6.1'.2'.3'.6'.1''.2''.3''.6''-dekahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol][1]), Dilactam der 2.5-Diureido-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure** $C_{10}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel.

6'.6''-Dioxo-2'.2''-diimino-3.6.1'.2'.3'.6'.1''.2''.3''.6''-dekahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol][1]), Dilactam der 2.5-Diguanidino-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure („Diamino-dioxy-dihydro-naphthotetrazin") $C_{10}H_{10}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Succinylobernsteinsäure-diäthylester mit 2 Mol Guanidinthiocyanat oder Guanidinacetat in Natriumäthylat-Lösung (Bogert, Dox, *Am. Soc.* **27**, 1137). — Gelbes Pulver. Kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in Alkohol, löslich in Eisessig. Leicht löslich in verd. Alkalilauge und Ammoniak. Löslich in konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rot. — Sulfat. Krystallinischer Niederschlag. — $Na_2C_{10}H_8O_2N_6 + 6H_2O$. Gelbe, grün fluorescierende Nadeln.

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_4$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_4N_4$.

1. ***2'.6'.2''.6''-Tetraoxo-1'.2'.3'.6'.1''.2''.3''.6''-oktahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol][1]), Dilactam der 2.5-Diureido-terephthalsäure*** $C_{10}H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel.

1'.1''-Diphenyl-2'.6'.2''.6''-tetraoxo-1'.2'.3'.6'.1''.2''.3''.6''-oktahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;4''.5'':4.5-benzol] („3.8-Diphenyl-2.4.7.9-tetraketo-oktahydro-1.3.6.8-naphthotetrazin, 3.8-Diphenyl-2.7-dioxy-4.9-diketo-tetrahydro-1.3.6.8-naphthotetrazin") $C_{22}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.5-Bis-[ω-phenylureido]-terephthalsäure-diäthylester und Anilin beim Erhitzen im Rohr auf 225° (Bogert, Nelson, *Am. Soc.* **29**, 737). — Gelbe Krystalle. Schmilzt nicht bis 330°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Löst sich in verd. Alkalilauge; wird daraus durch Essigsäure gefällt.

2. ***2'.6'.2''.6''-Tetraoxo-1'.2'.3'.6'.1''.2''.3''.6''-oktahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol][1]), Dilactam der 4.6-Diureido-isophthalsäure*** $C_{10}H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel.

1'.1''-Diphenyl-2'.6'.2''.6''-tetraoxo-1'.2'.3'.6'.1''.2''.3''.6''-oktahydro-[dipyrimidino-4'.5':1.2;5''.4'':4.5-benzol] („3.7-Diphenyl-2.4.6.8-tetraketo-oktahydro-1.3.7.9-naphthotetrazin, 3.7-Diphenyl-2.8-dioxy-4.6-diketo-tetrahydro-1.3.7.9-naphthotetrazin") $C_{22}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Bis-[ω-phenyl-ureido]-isophthalsäure-diäthylester mit Anilin im Rohr auf 225° (Bogert, Kropff, *Am. Soc.* **31**, 1078). — Amorpher Niederschlag (aus Kalilauge durch CO_2 gefällt). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4N_4$.

2.3-Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{14}O_4N_4$, Formel I.

```
    CH3·C———CH—C=C—HC———C·CH3            CH3·C————CH—C=C—HC————C·CH3
I.   N·NH·CO OC   CO OC·NH·N       II.    N·N(C6H5)·CO OC   CO OC·N(C6H5)·N
              \__/                                     \__/
              (  )                                     (  )
```

2.3-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-naphthochinon-(1.4) $C_{30}H_{22}O_4N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) und 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2409). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 291—293° (Zers.).

E. Pentaoxo-Verbindungen.

ω.ω'-Diäthylmalonyl-carbonyldiharnstoff(?), ω.ω'-Diäthylmalonyl-triuret (?) [1]) $C_{10}H_{14}O_5N_4 = OC<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\\NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$(?). *B.* Eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_5N_4$, der diese Konstitution zugeschrieben wird, wurde beim Erhitzen von Carbonyldiharnstoff mit Diäthylmalonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung im geschlossenen Gefäß auf 105—110° erhalten (Chem. Fabr. HEYDEN, D.R.P. 165224; *C.* **1905** II, 1756; *Frdl.* **8**, 1117). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen, verflüchtigt sich aber bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Benzol. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch Mineralsäuren gefällt. — Wird durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure nicht gespalten.

F. Hexaoxo-Verbindungen.

```
      NH·CO              CO·NH
OC<2'  3'  4'  5'>CH·HC<5  4   3  2>CO
      1'    6'              6   1
      NH·CO              CO·NH
```

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(5.5'), Dibarbituryl, Hydurilsäure $C_8H_6O_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Saures hydurilsaures Ammonium entsteht: in sehr geringer Menge bei der Einw. von chlorhaltiger Salpetersäure (D: 1,25) auf Harnsäure bei 20—30° (SCHLIEPER, *A.* **56**, 11); bei anhaltendem Kochen von Alloxan mit sehr verd. Schwefelsäure (FINCK, *A.* **132**, 303; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 308); beim Erhitzen von Alloxan-monohydrat (Bd. XXIV, S. 500) oder von krystallisiertem Alloxantin (S. 556) im Rohr auf 170° (MURDOCH, DOEBNER, *B.* **9**, 1104); beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 140—160° (BAEYER, *A.* **127**, 14); beim Erhitzen von Uramil mit verd. Schwefelsäure (W., L., *A.* **26**, 314) oder besser bei wiederholtem Abdampfen von thionursaurem Ammonium (Bd. XXV, S. 501) mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 83; vgl. W., L.). Hydurilsäure erhält man bei der Reduktion von 5.5-Dibrom-barbitursäure mit wenig Jodwasserstoffsäure (BAEY., *A.* **130**, 133, 137). Beim Erhitzen eines Gemisches von Barbitursäure und Dialursäure (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 329, 337). Beim Erhitzen von Hydurilsäure-diimid-(2.2') mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150° (CONRAD, *A.* **356**, 29). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Harnsäure mit konz. Schwefelsäure auf 110—130° (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* **1**, 150). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (BAEY., *A.* **127**, 16), die bei 120° wasserfrei sind (MA.). Tafeln mit $1H_2O$ (aus konzentrierter, wäßriger Lösung + Salzsäure), die bei 140° wasserfrei sind (BAEY., *A.* **127**, 16, 17). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 660,5 kcal/Mol (MA.). Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser (SCHL.). Sehr schwer löslich in Alkohol (BAEY., *A.* **127**, 16; vgl. SCHL.). Wird aus der farblosen Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser nur teilweise gefällt (SCHL.; BAEY., *A.* **127**, 16). Leicht löslich in Ammoniak, Kalilauge und Natronlauge unter Bildung von Salzen (BAEY., *A.* **127**, 17). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Kalilauge: MA. — Gibt beim Erhitzen mit Silbernitrat- oder Eisenchlorid-Lösung (nicht näher untersuchte) 5-Oxy-hydurilsäure (?) (BAEY., *A.* **127**, 24; vgl. FINCK, *A.* **132**, 305; BILTZ, HEYN, *B.* **52** [1919], 1301, 1303, 1307). Bei

[1]) Zur Bezeichnung Triuret s. BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 101.

Einw. von Brom auf die wäßr. Suspension von Hydurilsäure erhält man Alloxan und 5.5-Dibrom-barbitursäure (BAEY., *A.* **127**, 25, 230; BILTZ, HEYN, HAMBURGER, *B.* **49** [1916], 663). Gibt mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure 5.5'-Dichlor-hydurilsäure (BAEY., *A.* **127**, 26; vgl. BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49** [1916], 658). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure Alloxan (BAEY., *A.* **127**, 25, 199). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) oder von salpetriger Säure oder bei kurzem Erhitzen mit verd. Salpetersäure erhält man 5-Isonitroso-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 506) und wenig 5-Nitro-barbitursäure; bei längerem Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht hauptsächlich 5-Nitro-barbitursäure (BAEY., *A.* **127**, 200, 211, 224; vgl. SCHL.). Beständig gegen Reduktionsmittel (BAEY., *A.* **127**, 17). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200—230° Bernsteinsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd (C., *A.* **356**, 26). — Gibt mit Eisenchlorid in der Kälte eine dunkelgrüne, in der Wärme eine rote Färbung [Bildung von 5-Oxy-hydurilsäure (?)] (BAEY., *A.* **127**, 24, 25; vgl. BILTZ, HEYN).

Zur Basizität der Hydurilsäure und zur Konstitution ihrer Salze vgl. MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 330; BILTZ, *A.* **404**, 188, 189. — $NH_4C_8H_5O_6N_4$ (bei 140°) (Uramilsäure; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 315; PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 84). Krystalle (aus verd. Ammoniak + Essigsäure) (BAEYER, *A.* **127**, 18; vgl. SCHLIEPER, *A.* **56**, 11). Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (BAEY.). Wird von Mineralsäuren nicht zerlegt (SCHL.; PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 84). Spaltet beim Behandeln mit kaltem Kalkwasser (P., F.) oder beim Kochen mit Kalilauge (SCHL.) Ammoniak ab. — $(NH_4)_2C_8H_4O_6N_4$. Krystallisiert aus einer heiß gesättigten Lösung des sauren Ammoniumsalzes in Ammoniak bei schnellem Erkalten in Nadeln mit 1 H_2O, bei langsamem Erkalten oder beim Abdampfen der Lösung in Krystallen mit 2H_2O, die an der Luft unter Wasser- und Ammoniak-Verlust verwittern (BAEY.; vgl. SCHL.). Die Krystalle mit 2H_2O sind monoklin prismatisch (RAMMELSBERG, *A.* **127**, 19; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 590). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak (BAEY.). — $Na_2C_8H_4O_6N_4 + 4H_2O$. Prismen (aus konz. Natronlauge beim Ansäuern mit Essigsäure unter Zusatz von Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser (BAEY.; vgl. SCHL.). — $KC_8H_5O_6N_4$ (bei 140°). Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 332, 333). — $K_2C_8H_4O_6N_4 + 3H_2O$. Krystalle. Enthält bei 140° 2H_2O; sehr leicht löslich in Wasser (MA.). — $Cu(C_8H_5O_6N_4)_2 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln, die beim Erhitzen unter Wasserverlust rot werden (BAEY.). — $CuC_8H_4O_6N_4 + 4H_2O$. Rote Nadeln (aus kalter verdünnter Lösung), die beim Erhitzen unter Wasserverlust braun werden. Krystallisiert wasserfrei aus warmen und konzentrierten Lösungen; wird von heißer überschüssiger Salzsäure in Hydurilsäure und Kupferchlorid zerlegt (BAEY.). — $Ca(C_8H_5O_6N_4)_2 + 8H_2O$. Prismen. Unlöslich in Wasser (BAEY.). — $CaC_8H_4O_6N_4 + 3H_2O$. Krystalle, die bei 130° 1 H_2O verlieren (BAEY.). — $BaC_8H_4O_6N_4 + H_2O$. Niederschlag (BAEY.). — $Zn(C_8H_5O_6N_4)_2$. Nadeln (BAEY.). — $ZnC_8H_4O_6N_4 + 2H_2O$. Niederschlag (BAEY.).

4.6.4'.6'-Tetraoxo-2.2'-diimino-dodekahydrodipyrimidyl-(5.5'), Hydurilsäure-diimid-(2.2') $C_8H_8O_4N_6 = HN{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>C{:}NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit Guanidin in Natriumäthylat-Lösung auf ca. 70° (CONRAD, *A.* **356**, 27). — Nadeln mit 2H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch überschüssige Essigsäure gefällt), Prismen mit 1 H_2O (aus siedender ammoniakalischer Lösung). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonaten. Löst sich in Salpetersäure und Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150° Hydurilsäure. — Hydrochlorid. Nadeln. — $Ag_2C_8H_6O_4N_6 + {}^1/_2\,H_2O$. Niederschlag.

1.3.1'.3'-Tetramethyl-hydurilsäure, Desoxyamalinsäure $C_{12}H_{14}O_6N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Amalinsäure (S. 559) bei der trocknen Destillation (E. FISCHER, REESE, *A.* **221**, 339) oder beim Erhitzen im Rohr auf 210—220° (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 339) oder besser in offener Schale auf 250° (BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49** [1916], 660). Neben 1.3-Dimethyl-harnsäure beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-5-ureido-barbitursäure mit Oxalsäure auf 170° (FI., ACH, *B.* **28**, 2475, 2476). — Krystalle. F: 260° (FI., R.; MA.), 260—262° (korr.) (BI., HA.; BI., HEYN, *B.* **52** [1919], 1313). Teilweise unzersetzt destillierbar (FI., R.; FI., ACH). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1322,6 kcal/Mol (MA.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Wasser und Äther (FI., R.). Löst sich leicht in Alkalilauge und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren gefällt (FI., R.). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Kalilauge: MA. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung erst in der Siedehitze (FI., R.). Liefert beim Abdampfen mit Salpetersäure Dimethylalloxan (Bd. XXIV, S. 511) (FI., R.). Beim Kochen mit Chromschwefelsäure erhält man Dimethylparabansäure (Bd. XXIV, S. 453) (FI., R.). Bei Einw. von Brom in Chloroform und Behandeln

des Reaktionsprodukts mit Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der 1.3.1'.3'-Tetramethylpurpursäure (Murexoin; Bd. XXV, S. 500) (Fi., Ach). — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort in Rot übergeht (Bildung von 5-Oxy-1.3.1'.3'-tetramethyl-hydurilsäure?) und auf Zusatz von Alkalien oder Säuren verschwindet (Ma.). — $Na_2C_{12}H_{12}O_6N_4$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser + Alkohol) (Fi., Ach). — $K_2C_{12}H_{12}O_6N_4$. Krystalle (Ma.; Bi., *A.* **404** [1914], 190). Sehr leicht löslich in Wasser (Ma.).

5.5'-Dichlor-hydurilsäure $C_8H_4O_6N_4Cl_2$ = $OC{<}{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}{>}CCl\cdot ClC{<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$. Zur Konstitution vgl. Biltz, Hamburger, *B.* **49** [1916], 658. — *B.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in einen Brei von Hydurilsäure und konz. Salzsäure (Baeyer, *A.* **127**, 26; Biltz, Hamburger, *B.* **49** [1916], 658). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus konz. Schwefelsäure + Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (Baey.). Sehr beständig gegen Säuren (Baey.). Wird von Salpetersäure selbst in der Wärme nur langsam unter Bildung von Dilitursäure (Bd. XXIV, S. 474) gespalten (Baey.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilauge (Baey.). — $K_2C_8H_2O_6N_4Cl_2 + 2H_2O$ (bei 120°). Krystalle. Löslich in Wasser (Baey.; vgl. Bi., Ha.). Zersetzt sich unter Rotfärbung bei 150—160° (Baey.; vgl. Bi., Ha.).

G. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_4$.

6-Oxy-2-oxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 6-Oxy-desoxyxanthin $C_5H_6O_2N_4$, Formel I.

I. HN—CH·OH / OC C—NH>CH / HN—C——N

II. CH_3·N—CH·OH / OC C—NH>CH / CH_3·N—C——N

1.3-Dimethyl-6-oxy-desoxyxanthin, 6-Oxy-desoxytheophyllin $C_7H_{10}O_2N_4$, Formel II. Vgl. 3-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin-hydroxymethylat-(1) (S. 415).

1.7-Dimethyl-6-oxy-desoxyxanthin, 6-Oxy-desoxyparaxanthin $C_7H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 7-Methyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin-hydroxymethylat-(1) (S. 415).

CH_3·N—CH·OH / OC C—N(CH_3)>CH / HN—C——N

1.3.7-Trimethyl-6-oxy-desoxyxanthin, 6-Oxy-desoxykaffein $C_8H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3.7-Dimethyl-2-oxo-2.3-dihydro-purin-hydroxymethylat-(1) (S. 416).

CH_3·N—CH·OH / OC C—N(CH_3)>CH / CH_3·N—C——N

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

1. *6-Oxy-2-oxo-2.3-dihydro-purin (Xanthin)* $C_5H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydropurin, S. 447.

N=C·OH / OC C—NH>CH / HN—C——N

2. *8-Oxy-2-oxo-2.3-dihydro-purin* $C_5H_4O_2N_4$, Formel III.

III. N=CH / OC C—NH>C·OH / HN—C——N

IV. N=CH / OC C—NH>C·OH / CH_3·N—C——N

3-Methyl-8-oxy-2-oxo-dihydropurin $C_6H_6O_2N_4$, Formel IV, ist desmotrop mit 3-Methyl-2.8-dioxo-tetrahydropurin, S. 477.

3. *2-Oxy-6-oxo-1.6-dihydro-purin (Xanthin)* $C_5H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-tetrahydropurin, S. 447.

HN—CO / HO·C C—NH>CH / N—C——N

8-Chlor-2-äthoxy-6-imino-dihydropurin bezw. 8-Chlor-2-äthoxy-6-amino-purin $C_7H_8ON_5Cl$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen.

V. HN—C:NH / C_2H_5·O·C C—NH>CCl / N—C——N

VI. N=C·NH_2 / C_2H_5·O·C C—NH>CCl / N—C——N

B. Aus 2.8-Dichlor-6-amino-purin (S. 427) bei 3-stdg. Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 130° (E. Fischer, *B.* **30**, 2245). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert

zwischen 275—280° (korr.). — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid 2-Oxy-6-amino-purin (S. 452).

7-Methyl-2-äthoxy-6-thion-dihydropurin bezw. **7-Methyl-2-äthoxy-6-mercaptopurin**, $C_8H_{10}ON_4S$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form, **7-Methyl-2-äthoxy-thiohypoxanthin**. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 7-Methyl-

```
        HN—CS                                  N=C·SH
I. C2H5·O·C  C—N(CH3)\            II. C2H5·O·C  C—N(CH3)\
          ||  ||       >CH                   ||  ||       >CH
          N—C————N//                          N—C————N//
```

2-chlor-thiohypoxanthin (S. 429) mit Natriumäthylat-Lösung auf 100°; man zerlegt das Natriumsalz mit verd. Säuren in der Kälte (E. FISCHER, *B.* **31**, 438). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt beim Erhitzen auf 234° (korr.), erstarrt aber sofort wieder unter schwacher Gasentwicklung zu einem Produkt, das sich zwischen 270—280° zersetzt. Löslich in ca. 170 Tln. siedendem Wasser. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad 7-Methyl-6-thio-xanthin. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag. — Ammonium-, Natrium- und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich.

4. ***8(bezw. 6)-Oxy-6(bezw. 8)-oxo-dihydropurin*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel III bezw. IV, ist desmotrop mit 6.8-Dioxo-tetrahydropurin S. 479.

```
      HN—CO                        N=C·OH
III. HC  C—NH\            IV. HC  C—NH\
      ||  ||    >C·OH           ||  ||    >CO
      N—C——N//                  N—C—NH/
```

7-Methyl-2-chlor-8(oder 6)-äthoxy-6(oder 8)-oxo-dihydropurin $C_8H_9O_2N_4Cl$, Formel V oder VI, bezw. **7-Methyl-2-chlor-6(oder 8)-oxy-8(oder 6)-äthoxy-purin**

```
HN—CO                     N=C·O·C2H5              N=C·OH                   N=C·O·C2H5
ClC  C—N(CH3)\            ClC  C—N(CH3)\          ClC  C—N(CH3)\           ClC  C—N(CH3)\
||  ||       >C·O·C2H5    ||  ||       >CO        ||  ||       >C·O·C2H5   ||  ||       >C·OH
N—C————N//                N—C———NH/               N—C————N//               N—C————N//
    V.                        VI.                     VII.                     VIII.
```

$C_8H_9O_2N_4Cl$, Formel VII oder VIII. *B.* Aus 7-Methyl-2-chlor-6.8-diäthoxy-purin (S. 398) beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **30**, 1849). — Nadeln (aus Aceton). F: 270—271° (korr.). Leicht löslich in heißem Aceton, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak.

5. ***Derivat des 2-Oxy-8-oxo-8.9-dihydro-purins*** $C_5H_4O_2N_4$, Formel IX ***oder des 6-Oxy-8-oxo-8.9-dihydro-purins*** (vgl. No. 4) $C_5H_4O_2N_4$, Formel IV.

```
       N=CH                         N=CCl                          N=C·O·C2H5
IX. HO·C  C—NH\          X. C2H5·O·C  C—N(CH3)\          XI. ClC  C—N(CH3)\
       ||  ||    >CO                ||  ||       >CO              ||  ||       >CO
       N—C—NH/                      N—C—N(CH3)/                   N—C—N(CH3)/
```

7.9-Dimethyl-6(oder 2)-chlor-2(oder 6)-äthoxy-8-oxo-dihydropurin $C_9H_{11}O_2N_4Cl$, Formel X oder XI. *B.* Aus 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-dihydropurin (S. 432) beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40° (E. FISCHER, *B.* **17**, 335). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (F., *B.* **17**, 335). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad 7.9-Dimethyl-6.8-dioxo-tetrahydropurin (S. 479) (F., *B.* **17**, 335; **32**, 474). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130° entsteht 7.9-Dimethyl-harnsäure (S. 528) (F., *B.* **17**, 335). Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 7.9-Dimethyl-2.6-diäthoxy-8-oxo-dihydropurin (S. 548) (F., *B.* **17**, 335).

2. **8-Oxy-2-oxo-6-methyl-2.3-dihydro-purin** $C_6H_6O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.8-Dioxo-6-methyl-tetrahydropurin, S. 481.

```
 N=C·CH3
OC  C—NH\
|   ||    >C·OH
HN—C——N//
```

3. **5′-Oxy-5-oxo-3.3′-dimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′), 3-Methyl-4-[5-oxy-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-pyrazolon-(5)** $C_8H_{10}O_2N_4$ =

```
CH3·C————C————C====C·CH3
    ||    ||    |       |
    N·NH·C·OH  OC·NH·NH
```

1.1′-Diphenyl-5′-methylmercapto-5-oxo-2.3.3′-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4′), 4-[1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-antipyrin („**Antipseudothiopyrin**") $C_{22}H_{22}ON_4S$ =

```
CH3·C————————C————————C=====C·CH3
    ||        ||        |        |
    N·N(C6H5)·C·S·CH3  OC·N(C6H5)·N·CH3
```

bezw. desmotrope Form (vgl. Antipyrin). *B.* Aus 1.1′-Diphenyl-5′-methylmercapto-5-oxo-

2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') (s. u.) beim Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 67). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure.

1.1'-Diphenyl-5'-methylmercapto-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-hydroxymethylat-(2') $C_{23}H_{26}O_2N_4S$ =

$CH_3 \cdot C$ ——— C ——— C ═══ $C \cdot CH_3$
$(HO)(CH_3)N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot S \cdot CH_3$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3$

bezw. desmotrope Formen. — Jodid $C_{23}H_{25}OSN_4 \cdot I$. *B.* Aus Antithiopyrin (S. 488) beim Kochen mit Methyljodid in Methanol (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 66). — Nadeln. F: 192°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Antipseudothiopyrin (S. 547).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(4)]-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan $C_9H_{10}O_2N_4$ =

$CH_3 \cdot C$ ——— C ——— CH ═══ C ——— $C \cdot CH_3$
$N \cdot NH \cdot C \cdot OH$ $OC \cdot NH \cdot N$

ist desmotrop mit [5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-methan, S. 495.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_4$.

8-Oxy-2.6-dioxo-8-methyl-1.2.3.6.8.9-hexahydro-purin $C_6H_8O_3N_4$, Formel I.

I. HN—CO / OC C—NH\ $C(CH_3)(OH)$ / HN—C—NH/

II. HN—CO / OC C——NH\ $C(CH_3)(OH)$ / HN—C—N(CO·CH₃)/

9-Acetyl-8-oxy-2.6-dioxo-8-methyl-hexahydropurin $C_8H_{10}O_4N_4$, Formel II. Vgl. 5.6-Bis-acetamino-2.4-dioxo-tetrahydro-pyrimidin, Bd. XXV, S. 484.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3N_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_4O_3N_4$.

1. ***2.6-Dioxy-8-oxo-8.9-dihydro-purin (Harnsäure)*** $C_5H_4O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6.8-Trioxo-hexahydropurin, S. 513.

N=C·OH / HO·C C—NH\ CO / N—C—NH/

7.9-Dimethyl-2.6-dimethoxy-8-oxo-dihydropurin $C_9H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2558.

$N=C \cdot O \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot O \cdot C$ C—$N(CH_3)$\ CO / N—C—$N(CH_3)$/

7.9-Dimethyl-2.6-diäthoxy-8-oxo-dihydropurin $C_{11}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7.9-Dimethyl-2.6-dichlor-8-oxo-dihydropurin (S. 432) oder 7.9-Dimethyl-6(oder 2)-chlor-2(oder 6)-äthoxy-8-oxo-dihydropurin (S. 547) beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **17**, 335, 336). — Blättchen (aus Wasser). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; leicht löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 130° oder rascher beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° 7.9-Dimethyl-harnsäure (S. 528). — Pharmakologische Wirkung: SCHMIEDEBERG, *B.* **34**, 2557.

$N=C \cdot O \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot O \cdot C$ C—$N(CH_3)$\ CO / N—C—$N(CH_3)$/

2. ***8-Oxy-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 8-Oxy-xanthin (Harnsäure)*** $C_5H_4O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6.8-Trioxo-hexahydropurin, S. 513.

HN—CO / OC C—NH\ C·OH / HN—C——N//

1.3.7-Trimethyl-8-oxy-xanthin, 8-Oxy-kaffein $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.3.7-Trimethyl-harnsäure, S. 529.

$CH_3 \cdot N$—CO / OC C—$N(CH_3)$\ C·OH / $CH_3 \cdot N$—C———N//

8-Methoxy-kaffein $C_9H_{12}O_3N_4 = (C_8H_9O_2N_4)O \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Chlor-kaffein (S. 473) oder 8-Brom-kaffein (S. 476) beim Erwärmen mit methylalkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **17**, 1785 Anm. 1; **32**, 468). Neben 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure (S. 532) aus dem Silbersalz der 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (S. 529) bei 20-stündigem Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (F., *B.* **30**, 569). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 175° (F., *B.* **30**, 570). Löst sich in 30 Tln. heißem Wasser (F., *B.* **30**, 570). — Gibt beim Erhitzen im Rohr auf 200° 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure (S. 532) (WISLICENUS, KÖRBER, *B.* **35**, 1991). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (S. 529) (F., *B.* **17**, 1785 Anm. 1; **30**, 570). Beim Behandeln mit 1n-Kalilauge bei 100° erfolgt Zersetzung (F., *B.* **31**, 3269). Eine Lösung von 8-Methoxy-kaffein in Benzol liefert beim Kochen mit äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung die Verbindung $C_{26}H_{24}ON_4$ (s. u.), eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung (F: 150°; vielleicht die unreine Verbindung $C_{20}H_{22}N_4$, s. u. und andere, nicht näher untersuchte Produkte (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1753).

8-Äthoxy-kaffein $C_{10}H_{14}O_3N_4 = (C_8H_9O_2N_4)O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 8-Chlor-kaffein (S. 473) oder 8-Brom-kaffein (S. 476) mit alkoh. Kalilauge (E. FISCHER, *A.* **215**, 267; *B.* **28**, 2485). Aus dem Silbersalz der 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (S. 529) bei 12-stündigem Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (F., *A.* **215**, 271). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 140° (F.). Destilliert fast unzersetzt (F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Äther; leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen (F., *A.* **215**, 267). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HARTLEY, *Soc.* **87**, 1803, 1809. — Lagert sich beim Erhitzen auf 240° in 1.3.7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure (S. 533) um (WISLICENUS, KÖRBER, *B.* **35**, 1992). Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Salzsäure auf 80—90° unter Abspaltung von Äthylchlorid 1.3.7-Trimethyl-harnsäure (F., *A.* **215**, 268). Eine Lösung von 8-Äthoxy-kaffein in Benzol gibt beim Kochen mit äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung die Verbindungen $C_{12}H_{13}O_2N_3$ (s. u.), $C_{20}H_{22}N_4$ (s. u.) und $C_{26}H_{24}ON_4$ (s. u.) (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1751). — Pharmakologische Wirkung: FILEHNE, *Arch. Anat. Physiol. (physiol. Abt.)* **1886**, 84.

Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N_3$. *B.* Aus 8-Äthoxy-kaffein in benzolischer Lösung durch Einw. von äther. Phenylmagnesiumbromid-Lösung auf dem Wasserbad, neben den Verbindungen $C_{20}H_{22}N_4$ und $C_{26}H_{24}ON_4$ (s. u.) (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1751). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 200° an dunkel und schmilzt bei 255° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Äther, ziemlich schwer in Wasser.

Verbindung $C_{20}H_{22}N_4$. *B.* s. o. bei der Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N_3$. — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152—153° (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1752). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther und Wasser. Wird bei Einw. von Salzsäuredämpfen orangegelb. — $C_{20}H_{22}N_4 + 2HCl$. Gelbe Nadeln. Wird beim Erhitzen allmählich feuerrot und schmilzt bei 224° unter Zersetzung. Löst sich in Wasser mit rotgelber Farbe.

Verbindung $C_{26}H_{24}ON_4$. *B.* s. o. bei der Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N_3$. — Tafeln (aus Alkohol). F: 235° (H. SCHULZE, *B.* **40**, 1751). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. — $C_{26}H_{24}ON_4 + HCl + AuCl_3$. Orangerote Blättchen. F: 215° (Zers.). — $2C_{26}H_{24}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. Färbt sich von 250° an dunkel und schmilzt bei 271—272° unter Zersetzung.

8-Isoamyloxy-kaffein $C_{13}H_{20}O_3N_4 = (C_8H_9O_2N_4)O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 8-Chlor-kaffein beim Erwärmen mit isoamylalkoholischer Kaliumisoamylat-Lösung (MAGNANINI, *B.* **25** Ref., 45). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser; löslich in konz. Säuren.

8-Phenoxy-kaffein $C_{14}H_{14}O_3N_4 = (C_8H_9O_2N_4)O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Chlor-kaffein beim Erwärmen mit Alkaliphenolat-Lösung (MAGNANINI, *B.* **25** Ref., 45). — Krystalle (aus Wasser). F: 143°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser; löslich in konz. Säuren.

3.7-Dimethyl-1-äthyl-8-äthoxy-xanthin, 1-Äthyl-8-äthoxy-theobromin $C_{11}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Äthyl-8-brom-theobromin (S. 476) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (E. FISCHER, *A.* **215**, 306; VAN DER SLOOTEN, *Ar.* **235**, 480). — Nadeln. F: 153° (F.), 154° (V. D. SL.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, 90%igem Alkohol und Äther (V. D. SL.). — Gibt beim Kochen mit Salzsäure 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure (S. 532) (F.).

```
C2H5·N—CO
     |   |
    OC   C—N(CH3)\
     |   ||        C·O·C2H5
CH3·N—C————N//
```

1.3-Dimethyl-7-äthyl-8-äthoxy-xanthin, 7-Äthyl-8-äthoxy-theophyllin $C_{11}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Äthyl-8-brom-theophyllin (S. 476) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (SCHWABE, *Ar.* **245**, 319). — Nadeln (aus Wasser). F: 78°.

```
CH3·N—CO
     |   |
    OC   C—N(C2H5)\
     |   ||         C·O·C2H5
CH3·N—C————N//
```

1.7-Dimethyl-3-methoxymethyl-8-methoxy-xanthin, 3-Methoxymethyl-8-methoxy-paraxanthin, 8.3¹-Dimethoxy-kaffein $C_{10}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3¹-Methoxy-8-chlor-kaffein (S. 474) beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung (Boehringer & Söhne, D. R. P. 111312; *C.* **1900** II, 604; *Frdl.* **6**, 1178). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, kaltem Aceton, Chloroform und Essigester. Unlöslich in Alkalilauge, leicht löslich in konz. Salzsäure, durch welche es rasch verändert wird. — Gibt mit verd. Salpetersäure oder Chlorwasser die Murexidreaktion.

```
           CH3·N—CO
             OC  C—N(CH3)\
                 |  ||        >C·O·CH3
CH3·O·CH2·N—C————N/
```

1.3-Dimethyl-7-äthoxymethyl-8-äthoxy-xanthin, 8.7¹-Diäthoxy-kaffein $C_{12}H_{18}O_4N_4$. s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 8.7¹-Dichlor-kaffein (S. 475) mit Natriumäthylat-Lösung (E. Fischer, Ach, *B.* **39**, 431). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). F: 125—126° (korr.). 1 g löst sich in ca. 70 cm³ warmem Äther, 10 cm³ heißem Alkohol, 90 cm³ siedendem oder 1250 cm³ Wasser von 23°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Eisessig; sehr schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge, ziemlich leicht in heißer verdünnter Salzsäure.

```
CH3·N—CO
  OC  C—N(CH2·O·C2H5)\
      |  ||              >C·O·C2H5
CH3·N—C——————————N/
```

1.3.7-Tris-methoxymethyl-8-methoxy-xanthin, 8.1¹.3¹.7¹-Tetramethoxy-kaffein $C_{12}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8.1¹.3¹.7¹-Tetrachlor-kaffein (S. 475) beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung (E. Fischer, Ach, *B.* **39**, 433). — Krystalle (aus Wasser, Methanol oder Äther). F: 119—121° (korr.). 1 g löst sich in ca. 13 cm³ siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in heißem Alkohol, Methanol, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Wasser.

```
CH3·O·CH2·N—CO
          OC  C—N(CH2·O·CH3)\
              |  ||            >C·O·CH3
CH3·O·CH2·N—C————————N/
```

2. 2.6-Dioxo-8-oxymethyl-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 8-Oxymethyl-xanthin $C_6H_6O_3N_4$, Formel I.

```
I.  HN—CO                      II.  CH3·N—CO
    OC  C—NH\                         OC  C—NH\
    |   ||    >C·CH2·OH               |   ||    >C·CH2·OH
    HN—C——N/                        CH3·N—C——N/
```

1.3-Dimethyl-8-oxymethyl-xanthin, 8-Oxymethyl-theophyllin $C_8H_{10}O_3N_4$, Formel II bezw. desmotrope Form. *B.* Man erwärmt 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Glykolsäure auf dem Wasserbad und behandelt das Reaktionsprodukt mit Barytwasser bei 100° (Bayer & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — F: ca. 240° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser sowie in Alkalilaugen und konz. Säuren.

3. 2.6-Dioxo-8-[α-oxy-äthyl]-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 8-[α-Oxy-äthyl]-xanthin $C_7H_8O_3N_4$, Formel III.

```
III.  HN—CO                          IV.   HN—CO
      OC  C—NH\                            OC  C—NH\
      |   ||    >C·CH(OH)·CH3              |   ||    >C·CH(OH)·CH3
      HN—C——N/                           CH3·N—C——N/
```

3-Methyl-8-[α-oxy-äthyl]-xanthin $C_8H_{10}O_3N_4$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 3-Methyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Milchsäure und anschließend das entstandene Reaktionsprodukt mit Kalilauge auf dem Wasserbad (Bayer & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — F: 283° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser sowie in Alkalilaugen und starken Säuren.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_4$.

1. 2.6-Dioxo-8-[2-oxy-phenyl]-1.2.3.6-tetrahydro-purin, 8-[2-Oxy-phenyl]-xanthin $C_{11}H_8O_3N_4$, Formel V.

```
V.  HN—CO                        VI.    HN—CO
    OC  C—NH\                           OC  C—NH\
    |   ||    >C·C6H4·OH                |   ||    >C·C6H4·OH
    HN—C——N/                          CH3·N—C——N/
```

3-Methyl-8-[2-oxy-phenyl]-xanthin $C_{12}H_{10}O_3N_4$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Methyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) und Salicylaldehyd bei Einw. von Ferrichlorid in Eisessig (Traube, Nithack, *B.* **39**, 231). — Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol.

1.3-Dimethyl-7-[2-oxy-benzyl]-8-[2-oxy-phenyl]-xanthin, 7-[2-Oxy-benzyl]-8-[2-oxy-phenyl]-theophyllin $C_{20}H_{18}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) beim Erhitzen mit 2 Mol Salicylaldehyd auf 180° (TRAUBE, NITHACK, *B.* 39, 234). — Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Eisessig). Löst sich in Alkalilaugen mit gelber Farbe.

$CH_3\cdot N$—CO; OC C—$N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH)$; $CH_3\cdot N$—C——N $\gg C\cdot C_6H_4\cdot OH$

2. Oxy-oxo-Verbindung $C_{13}H_{10}O_3N_4 = HO\cdot C_6H\left(\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot CH_3\\ NH{-}CO\end{matrix}\right.\right)_2$.

Verbindung aus 2.3.4.5-Tetraamino-anisol und Brenztraubensäure $C_{13}H_{12}O_3N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H\left(\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot CH_3\\ NH{-}CO\end{matrix}\right.\right)_2$. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetraamino-anisol durch Einw. von Brenztraubensäure (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 284). — Orangegelbe Flocken.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_3N_4$.

1. ***[2-Oxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Salicylal-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_{15}H_{16}O_3N_4 =$
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$; $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Formen.

[2-Oxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Salicylal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{27}H_{24}O_3N_4 =$
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$; $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Salicylaldehyd in alkoh. Lösung (BETTI, MUNDICI, *G.* 36 I, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—230°. Löst sich in warmem Alkohol mit gelber Farbe, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

[2-Oxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, [2-Oxy-phenyl]-diantipyryl-methan, 4.4'-Salicylal-di-antipyrin $C_{29}H_{28}O_3N_4 =$
$CH_3\cdot C$=====$C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C$=====$C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Aus Antipyrin und Salicylaldehyd bei 8-stdg. Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° (SCHUFTAN, *B.* 28, 1186). — Prismen mit 1 H_2O (aus Methanol). Schmilzt unscharf bei 180—190°. Löslich in heißem Methanol, schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in verd. Salzsäure. — Pikrat $C_{29}H_{28}O_3N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 216° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

2. ***[4-Oxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[4-Oxy-benzal]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)]*** $C_{15}H_{16}O_3N_4 =$
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$; $N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Formen.

[4-Methoxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Anisal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{28}H_{26}O_3N_4 =$
$CH_3\cdot C$——$CH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot HC$——$C\cdot CH_3$; $N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei Einw. von Anisaldehyd in alkoh. Lösung (BETTI, MUNDICI, *G.* 36 I, 186). — Nadeln mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 148°. Löslich in Natronlauge und konz. Schwefelsäure.

[4-Methoxy-phenyl]-bis-[2-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Anisal-bis-[2-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{28}H_{26}O_3N_4 =$
$CH_3\cdot C$===$C\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C$===$C\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO$ $OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Anisaldehyd beim Erhitzen auf 160° (MICHAELIS, *A.* 338, 280, 281). — Pulver (aus verd. Essigsäure). F: 287°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Wasser; löslich in Salzsäure und heißen verdünnten Alkalilaugen.

[4-Methoxy-phenyl]-bis-[2-o-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Anisal-bis-[2-o-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{30}H_{30}O_3N_4$ = $\underset{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO}{CH_3\cdot C\!=\!=\!C}\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot \underset{OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{C\!=\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Anisaldehyd beim Erhitzen auf 160° (MICHAELIS, *A.* **338**, 315). — Pulver. F: 295°. Unlöslich in Alkohol.

[4-Methoxy-phenyl]-bis-[2-p-tolyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Anisal-bis-[2-p-tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{30}H_{30}O_3N_4$ = $\underset{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot NH\cdot CO}{CH_3\cdot C\!=\!=\!C}\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot \underset{OC\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{C\!=\!=\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Anisaldehyd beim Erhitzen auf 160° (MICHAELIS, *A.* **338**, 315). — Pulver. F: 270°. Unlöslich in Alkohol.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3N_4$.

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{19}H_{16}O_3N_4$ = $\underset{N\cdot NH\cdot CO}{CH_3\cdot C\!-\!-\!CH}\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot \underset{OC\cdot NH\cdot N}{HC\!-\!-\!C\cdot CH_3}$.

[2-Oxy-naphthyl-(1)]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{31}H_{26}O_3N_4$ = $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO}{CH_3\cdot C\!-\!-\!CH}\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot \underset{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}{HC\!-\!-\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei kurzer Einw. von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in alkoh. Lösung (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** I, 182). — Farblose Masse mit 1 Mol Krystallalkohol. Schmilzt bei 118° zu einer gelbroten, trüben Flüssigkeit, die gegen 140° durchscheinend wird. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Schmelzen oder beim Kochen mit Alkohol sowie beim Aufbewahren zu 4.4'-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 496).

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{32}H_{28}O_3N_4$ = $\underset{N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO}{CH_3\cdot C\!-\!-\!CH}\cdot CH(C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3)\cdot \underset{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}{HC\!-\!-\!C\cdot CH_3}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1 Mol 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) beim Kochen in Alkohol oder Benzol (MUNDICI, *G.* **39** II, 128). Bei der Einw. von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) auf 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-pyrazolon-(5) (Bd. XXV, S. 43) in Alkohol bei Zimmertemperatur (MU.). — Nadeln. Schmilzt bei 195° zu einer orangegelben Flüssigkeit. Löst sich in verd. Alkalilaugen und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und die beiden Formen des 1-Phenyl-3-methyl-4-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-pyrazolons-(5). Beim Erhitzen mit Alkohol unter Druck auf 140° bis 180° oder beim Kochen mit 10%iger Salzsäure erfolgt Spaltung in 2-Methoxy-naphthalin und 4.4'-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)].

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4N_4$.

Oxy-oxo-Verbindung $C_8H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (R = H).

OH; R·N–CO; N; N; CO–N·R; OH

„Dioxybenzodiphenyldipyrazolon" $C_{20}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (R = C_6H_5), bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht neben geringen Mengen des Ammoniumsalzes aus 2.3.5.6-Tetraoxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester oder rascher aus 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester beim Kochen mit überschüssigem Phenyl-

hydrazin in Alkohol (BÖNIGER, *B.* **22**, 1291). — Rotbraunes Pulver. Löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich von 125° an und schmilzt gegen 150°. — $(NH_4)_2C_{20}H_{10}O_4N_4$. Ockergelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 220°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in Äther. — Phenylhydrazinsalz $C_{20}H_{12}O_4N_4 + C_6H_8N_2$. Carminrotes Pulver (aus Alkohol + Essigsäure). Zersetzt sich zwischen 130° und 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit roter Farbe, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig roter Farbe. Beim Kochen mit konz. Salzsäure erfolgt Spaltung in die Komponenten.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_4$.

[3.4-Dioxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[3.4-Dioxy-benzal]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{15}H_{16}O_4N_4$ =

$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH[C_6H_3(OH)_2] \cdot HC$——$C \cdot CH_3$
$N \cdot NH \cdot CO$ $OC \cdot NH \cdot N$

[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-Vanillal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{28}H_{26}O_4N_4$ =

$CH_3 \cdot C$——$CH \cdot CH[C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)] \cdot HC$——$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$ bezw. desmotrope Formen.

B. Neben geringeren Mengen 1-Phenyl-3-methyl-4-vanillal-pyrazolon-(5) (Bd. XXV, S. 71) beim Erhitzen von 1 Mol Vanillin mit 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) auf 160° (TAMBOR, *B.* **33**, 868). Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-vanillal-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (TA.). — Gelbliche Nadeln. F: 209°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Vanillin auf 140° 1-Phenyl-3-methyl-4-vanillal-pyrazolon-(5).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-48}O_4N_4$.

Oxy-oxo-Verbindung $C_{32}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (X = H).

Dibromderivat $C_{32}H_{14}O_4N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel (X = Br), bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen von 3.3'-Dibrom-4.4'-diamino-indanthren (Bd. XXV, S. 504) mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 198025; *C.* **1908** I, 1814; *Frdl.* **9**, 779). — Löslich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_5N_4$.

4.5-Dioxy-2.6.8-trioxo-oktahydropurin, 4.5-Dioxy-dihydroharnsäure, Harnsäureglykol (Alluransäure) $C_5H_6O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BILTZ, HEYN, *B.* **45** [1912], 1677. — *B.* Beim Eindunsten einer wäßr. Lösung von Alloxan und Harnstoff in säurefreier Atmosphäre bei geringem Unterdruck (B., H.; MULDER, *B.* **6**, 1012). — Prismen mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen auf 150° rot (M.); zersetzt sich zwischen 190° und 205° (B., H.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak (M.). — Zersetzt sich beim Stehenlassen der ammoniakalischen Lösung oder beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (M.). Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Parabansäure (M.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht Hydantoin (M.; B., H.). — $AgC_5H_5O_5N_4 + {}^1/_2(?)H_2O$. Krystalle. Löslich in Ammoniak (M.).

3.7-Dimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-harnsäureglykol („Oxy-3.7-dimethylharnsäure") $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Biltz, *A.* **368**, 172, 173. — *B.* Aus Theobromin bei allmählicher Einw. von Kaliumchlorat und verd. Salzsäure bei 40—50° (Clemm, *B.* **31**, 1450). — Krystalle (aus Wasser). F: 201—203° (Zers.) (Cl.). Löst sich in ca. 10 Tln. heißem Wasser (Cl.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Chloroform (Cl.). Leicht löslich in warmen Alkalilaugen, Barytwasser und Ammoniak, schwer in konz. Salzsäure (Cl.). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Mesoxalsäure und N-Methyl-harnstoff (Cl.). Bei längerem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entsteht 1-Methyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-[ω-methyl-ureid] (Bd. XXV, S. 282) (Cl.; B., Topp, *B.* **44** [1911], 1524). Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (Cl.).

```
HN—CO
OC  C(OH)—N(CH3)
 |   |            >CO
CH3·N—C(OH)———NH
```

7.9-Dimethyl-4.5-dioxy-dihydroharnsäure, 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol („Oxy-7.9-dimethylharnsäure") $C_7H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Biltz, *A.* **368**, 172; *B.* **43** [1910], 1511. — *B.* Aus 7.9-Dimethyl-harnsäure bei Einw. von Kaliumchlorat und verd. Salzsäure bei 30° (E. Fischer, *B.* **17**, 1781). — Krystalle (aus Wasser). F: 173—174° (F.). — Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure: F. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Mesoxalsäure, Harnstoff und N.N'-Dimethyl-harnstoff(?) (F.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung (F.).

```
HN—CO
OC  C(OH)—N(CH3)
 |   |            >CO
HN—C(OH)—N(CH3)
```

1.3.7-Trimethyl-4.5-dimethoxy-dihydroharnsäure, 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther („Dimethoxyhydroxykaffein") $C_{10}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. E. Fischer, *B.* **30**, 552. — *B.* Aus Hydroxykaffeindibromid (S. 513) durch Einw. von kaltem Methanol (F., *A.* **215**, 275). Bei der Einw. von Brom auf in Methanol suspendiertes Hydroxykaffein (S. 529) (F., *A.* **215**, 275). — Krystalle (aus Wasser). F: 178—179° (F., *A.* **215**, 275). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, schwer in der Kälte (F., *A.* **215**, 275). — Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Methanol, Methylamin, Hypokaffein (S. 540) und Apokaffein (Syst. No. 4673) (F., *A.* **215**, 275).

```
CH3·N—CO
OC  C(O·CH3)—N(CH3)
 |   |               >CO
CH3·N—C(O·CH3)———NH
```

1.3.7-Trimethyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther („Diäthoxyhydroxykaffein") $C_{12}H_{20}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. E. Fischer, *B.* **30**, 552. — *B.* Aus Hydroxykaffeindibromid (S. 513) durch Behandlung mit kaltem Äthylalkohol (F., *A.* **215**, 273). Bei der Einw. von Brom auf in Alkohol suspendiertes Hydroxykaffein (S. 529) (F., *A.* **215**, 273; Biltz, *A.* **368**, 240). — Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). Triklin pinakoidal (Haushofer, *Z. Kr.* 7, 292; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 596). Schmilzt nach F., *A.* **215**, 274 bei 195—205° unter Zersetzung, nach Bi. bei 215—217° (korr.) ohne merkliche Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Wasser und Äther; leicht löslich in Alkalilaugen (F., *A.* **215**, 274). — Gibt bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Chloroform-Lösung Hydroxykaffein (S. 529) (F., Reese, *A.* **221**, 337). Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Alkohol, Methylamin, Hypokaffein (S. 540) und Apokaffein (Syst. No. 4673) bezw. Kaffursäure (Bd. XXV, S. 281) (F., *A.* **215**, 275, 277, 280, 288). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilaugen unter Entwicklung von Ammoniak und Methylamin (F., *A.* **215**, 274). Diäthoxyhydroxykaffein liefert beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid die Verbindung $C_{10}H_{15}O_4N_4Cl$(?) (s. u.) (F., R.).

```
CH3·N—CO
OC  C(O·C2H5)—N(CH3)
 |   |                >CO
CH3·N—C(O·C2H5)———NH
```

Verbindung $C_{10}H_{15}O_4N_4Cl$(?). *B.* Beim Erwärmen von Diäthoxyhydroxykaffein mit Phosphoroxychlorid (E. Fischer, Reese, *A.* **221**, 338). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol wieder Diäthoxyhydroxykaffein. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser unter Bildung von Dimethylalloxan (Bd. XXIV, S. 511).

Kaffursäure $C_6H_9O_4N_3$ s. Bd. XXV, S. 281.
Hydrokaffursäure $C_6H_9O_3N_3$ s. Bd. XXV, S. 246.
Hypokaffein $C_6H_7O_3N_3$ s. S. 540.
Kaffolin $C_7H_{12}O_2N_4$ s. Bd. XXV, S. 477.
Acekaffin $C_6H_{11}O_2N_3$ s. Bd. XXV, S. 473.

3.7-Dimethyl-1-äthyl-4.5-diäthoxy-dihydroharnsäure, 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäureglykol-diäthyläther („Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin") $C_{13}H_{22}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-1-äthyl-harnsäure (S. 532) durch Einw. von Brom in Alkohol (E. Fischer, *A.* **215**, 307). — Krystalle. F: 152°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad Methylamin und Apoäthyltheobromin (Syst. No. 4673).

```
C2H5·N—CO
OC  C(O·C2H5)—N(CH3)
 |   |                >CO
CH3·N—C(O·C2H5)———NH
```

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_5N_4$.

5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-hexahydropyrimidin, 5-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-dialursäure, 3-Methyl-4-[5-oxy-barbituryl]-pyrazolon-(5) $C_8H_8O_5N_4$ =

$$\begin{matrix} OC\text{—}CH\text{—}(HO)C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO \\ HN\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix} \text{ bezw. } \begin{matrix} OC\text{——}C\text{—}(HO)C{<}{}^{CO\text{—}NH}_{CO\text{—}NH}{>}CO \\ HN\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$$

bezw. weitere desmotrope Formen.

5-[1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-dialursäure, 1-Phenyl-3-methyl-4-[5-oxy-barbituryl]-pyrazolon-(5) $C_{14}H_{12}O_5N_4$ =

$$\begin{matrix} OC\text{—}CH\text{—}(HO)C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C\cdot CH_3 \end{matrix}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Alloxan beim Kochen mit Wasser (PELLIZZARI, *G.* **18**, 340; **19**, 398; *A.* **255**, 231). — Gelbliche Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser), wasserfreie Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170—180° (PE., *G.* **18**, 340). Leicht löslich in Essigsäure, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol; löslich in konz. Salzsäure (PE., *G.* **19**, 398; *A.* **255**, 231). — Liefert beim Aufbewahren in 20%iger Kalilauge die Verbindung $C_{13}H_{11}O_4N_3$ (s. u.); beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-oxymethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXV, S. 4) (PE., *G.* **18**, 341; **19**, 399; *A.* **255**, 232). Beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man 1-Phenyl-3-methyl-4-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyliden-(5)]-pyrazolon-(5) (S. 542) (PE., *G.* **19**, 403; *A.* **255**, 236).

Verbindung $C_{13}H_{11}O_4N_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Aufbewahren in 20%iger Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* **18**, 340; **19**, 399; *A.* **255**, 232). — Gelbliche Krystallkörner. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — Beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-oxymethyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXV, S. 4).

5-[1-Phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-dialursäure, 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-[5-oxy-barbituryl]-pyrazolon-(5), Antipyrinalloxan $C_{15}H_{14}O_5N_4$ =

$$\begin{matrix} OC\text{——}C\text{—}(HO)C{<}{}^{CO\cdot NH}_{CO\cdot NH}{>}CO \\ C_6H_5\cdot N\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$$

B. Aus Antipyrin und Alloxan beim Kochen mit Wasser (PELLIZZARI, *G.* **18**, 340; **19**, 404; *A.* **255**, 237). — Krystalle (aus Wasser oder Essigsäure). Triklin pinakoidal (BARTALINI, *G.* **19**, 405; *A.* **255**, 238; *Z. Kr.* **20**, 110; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 593). Zersetzt sich bei 261° (PE., *G.* **18**, 340). Löslich in Essigsäure, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure (PE., *G.* **19**, 405; *A.* **255**, 238). — Bei Oxydation mit konz. Salpetersäure entsteht 4-Nitro-antipyrin (Bd. XXIV, S. 55) (PE., *G.* **19**, 411; *A.* **255**, 244). Gibt beim Aufbewahren in 20%iger Kalilauge unter Ammoniak-Entwicklung die Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N_3$ (s. u.) (PE., *G.* **18**, 341; **19**, 406; *A.* **255**, 239). — $AgC_{15}H_{13}O_5N_4$. Flockiger Niederschlag (PE., *G.* **19**, 406; *A.* **255**, 239).

Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit 20%iger Kalilauge (PELLIZZARI, *G.* **18**, 341; **19**, 406; *A.* **255**, 239). — Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (Zers.) (PE., *G.* **19**, 407; *A.* **255**, 240). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser (PE., *G.* **19**, 407; *A.* **255**, 240). — Bei Oxydation mit konz. Salpetersäure entsteht 4-Nitro-antipyrin (Bd. XXIV, S. 55) (PE., *G.* **19**, 411; *A.* **255**, 244). Beim Kochen mit starker Salzsäure erhält man Diantipyrylessigsäure (S. 576), Ameisensäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (PE., *G.* **19**, 408; *A.* **255**, 241; vgl. a. PE., *G.* **18**, 343). Zersetzt sich beim Kochen mit 20%iger Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak (PE., *G.* **19**, 407; *A.* **255**, 240). — $AgC_{14}H_{12}O_4N_3$ (PE., *G.* **19**, 407; *A.* **255**, 240).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5N_4$.

[2.4.6-Trioxy-phenyl]-bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2.4.6-Trioxy-benzal]-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{15}H_{16}O_5N_4$ =

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}CH\cdot CH[C_6H_2(OH)_3]\cdot HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot CO \qquad\qquad\qquad OC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$$

.

[2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-methan, 4.4'-[2.4.6-Trimethoxy-benzal]-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{30}H_{30}O_5N_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & CH\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)_3]\cdot HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO & & & OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N & \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei kurzem Kochen in Alkohol (MUNDICI, *G.* 39 II, 133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalilaugen und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 4.4'-Methenyl-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (S. 496) und Phloroglucintrimethyläther.

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

[2-Oxy-phenyl]-bis-[2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-methan, [2-Oxy-phenyl]-di-barbituryl-methan, 5.5'-Salicylal-di-barbitursäure $C_{15}H_{12}O_7N_4 = OC{<}\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Salicylaldehyd auf Barbitursäure in heißer wäßriger Lösung (CONRAD, REINBACH, *B.* 34, 1343). — Krystallinische Masse. Bräunt sich bei 225° und schmilzt bei 260° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Äther und Wasser.

6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

5.5'-Dioxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxo-dodekahydro-dipyrimidyl-(5.5')(?), 5.5'-Dioxy-dibarbituryl(?), 5.5'-Dioxy-hydurilsäure(?), Alloxantin $C_8H_6O_8N_4 = OC{<}\begin{smallmatrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NH\end{smallmatrix}{>}CO(?)$.

Zur Konstitution vgl. RETINGER, *Am. Soc.* 39 [1917], 1063 Anm.; HANTZSCH, *B.* 54 [1921], 1271; NIGHTINGALE, *Am. Soc.* 59 [1937], 806; vgl. a. BILTZ, PAETZOLD, *A.* 433 [1923], 65, 71.

V., *B.* und *Darst.* Findet sich zuweilen im Saft von bleichen Schößlingen der Zuckerrübe (v. LIPPMANN, *B.* 29, 2653). — Entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung von 5.5-Dibrom-barbitursäure (Bd. XXIV, S. 472) bei 80—90° (GRIMAUX, *Bl.* [2] 31, 148; *A. ch.* [5] 17, 280). Aus Alloxan (Bd. XXIV, S. 500) bei jahrelangem Aufbewahren des Tetrahydrats (GREGORY, *A.* 87, 126; vgl. auch OTTO, *A. Spl.* 4, 256), beim Belichten der absolut-alkoholischen Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 36, 1581), bei der Reduktion in wäßr. Lösung mit Schwefelwasserstoff (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 26, 265; SCHLIEPER, *A.* 55, 259), mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (WÖ., LIE., *A.* 26, 266; BAEYER, *A.* 127, 13), mit Jodwasserstoff (MULDER, *B.* 6, 1015; VITALI, *C.* 1898 I, 665), bei elektrolytischer Reduktion in 50%iger Schwefelsäure an Bleikathoden (TAFEL, REINDL, *B.* 34, 3290), beim Eindampfen mit wäßriger schwefliger Säure (WUTH, *A.* 108, 45), beim Behandeln mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wäßr. Lösung (PELLIZZARI, *G.* 17, 254; *B.* 20 Ref., 811), bei anhaltendem Kochen in konzentrierter wäßriger Lösung (WÖ., LIE., *A.* 38, 357), bei kurzem Erhitzen mit starker Salzsäure (WÖ., LIE., *A.* 26, 307), bei kurzem Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (WÖ., LIE., *A.* 26, 308; FINCK, *A.* 132, 303). Beim Erhitzen von Isodialursäure (Bd. XXV, S. 83) mit kohlensaurem Guanidin und Eisessig im Wasserbad bei Luftzutritt (KOECH, *A.* 315, 249). Bei der Oxydation von feuchter Dialursäure (Bd. XXV, S. 85) an der Luft (BAEYER, *A.* 127, 11). Bei der Einw. von Alloxan auf Dialursäure in wäßr. Lösung (WÖ., LIE., *A.* 26, 279). Bei vorsichtigem Eindampfen einer Lösung von Harnsäure (S. 513) in sehr verdünnter Salpetersäure (WÖ., LIE., *A.* 26, 253, 262; vgl. FRITZSCHE, *J. pr.* [1] 14, 237). Bei kurzem Kochen von Convicin (Syst. No. 4753 E) mit verd. Schwefelsäure (RITTHAUSEN, *B.* 29, 894, 2106; vgl. FISHER, JOHNSON, *Am. Soc.* 54 [1932], 2039). — *Darstellung* s. bei Alloxan, Bd. XXIV, S. 500.

Schiefwinklige Tafeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (OTTO, *A. Spl.* 4, 256; MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 326; KOECH, *A.* 315, 251); verliert im Vakuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht; gibt beim Erhitzen auf 120° $2H_2O$ ab (K.). Verbrennungswärme des Hydrats bei konstantem Volumen: 587,1 kcal/Mol (MA., *A. ch.* [6] 28, 323). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 26, 263). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: MA. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HARTLEY, *Soc.* 87, 1804, 1810. Elektrische

Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: TRÜBSBACH, *Ph. Ch.* **16**, 720. — Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus (WÖ., LIE., *A.* **26**, 262). Alloxantin gibt mit Barytwasser ein violettes, schwer lösliches Salz, das durch Wasser in alloxansaures und dialursaures Barium zersetzt wird; auch mit Alkalien entstehen blauviolette sehr unbeständige Salze (WÖ., LIE., *A.* **26**, 263, 312; HANTZSCH, *B.* **54** [1921], 1267, 1268; zur Konstitution dieser Salze vgl. HANTZSCH, *B.* **54**, 1275; WEITZ, *Z. El. Ch.* **34** [1928], 543). Die von HARDY, *A. ch.* [4] **2**, 376; MAGNIER DE LA SOURCE, *Bl.* [2] **22**, 57 und GRIMAUX, *A. ch.* [5] **11**, 418 als Salze der Isoalloxansäure beschriebenen Salze waren wohl im wesentlichen identisch mit den farbigen Salzen aus Alloxantin (BEILSTEIN-Redaktion).

Das krystallwasserhaltige Alloxantin zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 170° unter Bildung von Hydurilsäure (S. 544), Oxalsäure, Ammoniak, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (MURDOCH, DOEBNER, *B.* **9**, 1102). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180—190° fand HLASIWETZ (*A.* **103**, 216) als Zersetzungsprodukte Oxalsäure, Ammoniak, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Alloxantin wird von heißem salpetersäurehaltigem Wasser zu Alloxan oxydiert (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **26**, 266; SCHLIEPER, *A.* **55**, 262; GRIMAUX, *Bl.* [2] **31**, 148). Scheidet aus einer Silbernitrat-Lösung sofort Silber ab (WÖ., LIE., *A.* **26**, 263). Geht beim Erwärmen mit Silberoxyd in Wasser unter Reduktion des Oxyds in oxalursaures Silber (Bd. III, S. 65) über (WÖ., LIE., *A.* **26**, 312). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in siedendem Wasser (WÖ., LIE., *A.* **26**, 276, 279; vgl. a. GREGORY, *J. pr.* [1] **32**, 277) oder mit Natriumamalgam in Wasser (BAEYER, *A.* **127**, 12) Dialursäure (Bd. XXV, S. 85). Rötet sich an ammoniakhaltiger Luft (WÖ., LIE., *A.* **26**, 263). Versetzt man eine heiße wäßrige Alloxantin-Lösung mit Ammoniak, so wird die Flüssigkeit purpurrot (Unterschied von Alloxan); die Farbe verschwindet beim Stehenlassen oder Erhitzen (WÖ., LIE., *A.* **26**, 266; vgl. HANTZSCH, *B.* **54** [1921], 1279). Bei wiederholtem Eindunsten einer ammoniakalischen Lösung von Alloxantin an der Luft erhält man oxalursaures Ammonium (WÖ., LIE., *A.* **26**, 309). Bei Einw. von trocknem Ammoniak auf gepulvertes Alloxantin bei 100° (GMELIN, *Gm.* **2**, 319, 326) oder beim Einleiten von NH_3 in die siedende absolut-alkoholische Lösung von Alloxantin (HARTLEY, *Soc.* **87**, 1791) oder beim Erhitzen desselben mit absolut-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 672) entsteht Murexid (Bd. XXV, S. 499). Murexid entsteht auch neben etwas Uramil (Bd. XXV, S. 492) beim Erwärmen von Alloxantin mit (durch Ammoniak neutralisiertem) Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat in wäßr. Lösung auf ca. 80° (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 27). Bei der Einw. von Ammoniumchlorid auf Alloxantin in siedender wäßriger Lösung entstehen Uramil und Alloxan (WÖ., LIE., *A.* **26**, 310). Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung erhält man Violursäure (Bd. XXIV, S. 506) (PELLIZZARI, *G.* **17**, 258). Über Einw. von Barytwasser s. o. Liefert bei der Einw. von siedender Kaliumacetat-Lösung Dialursäure (KOECH, *A.* **315**, 254). Bei anhaltendem Kochen von Alloxantin mit sehr verd. Schwefelsäure bildet sich saures hydurilsaures Ammonium (FINCK, *A.* **132**, 303; vgl. a. WÖ., LIE., *A.* **26**, 308). Erhitzt man eine Lösung von Alloxantin in möglichst wenig konz. Schwefelsäure im Wasserbad, so entsteht eine Verbindung $C_7H_4O_5N_4$ (S. 558) (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 290), die beim Kochen mit Wasser Barbitursäure und Parabansäure liefert (FINCK, *A.* **132**, 304); bei einem Versuch wurde bei dieser Reaktion Hydurilsäure isoliert (FINCK, *A.* **132**, 305). Die von SCHLIEPER, *A.* **56**, 20 (vgl. auch SIEMONSEN, *A.* **333**, 119) durch rasches Konzentrieren einer Alloxantin-Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhaltene Allitursäure [gelbliches Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 15—20 Tln siedendem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure; beständig gegen Salpetersäure; löslich in kalter Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak] könnte ein Gemisch von Hydurilsäure und deren saurem Ammoniumsalz gewesen sein (vgl. BAEYER, *A.* **127**, 16, 18; PI., FINCKH, *A.* **333**, 84).

Zur Einw. von Harnstoff auf Alloxantin in warmer wäßriger Lösung vgl. HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **69**, 107; *J.* **1856**, 699; MULDER, *B.* **6**, 1011. Alloxantin gibt beim Kochen mit Harnstoff und verd. Salzsäure N.N'-Dibarbituryl-harnstoff (Bd. XXV, S. 496) (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] **73**, 480). Liefert beim Kochen in wäßr. Lösung mit Cyanamid Isoharnsäure (Bd. XXV, S. 496) und Alloxan (MU., *B.* **6**, 1236; E. FISCHER, TÜLLNER, *B.* **35**, 2564). Zur Einw. von Methylamin auf Alloxantin in absol. Alkohol im Rohr bei 100° vgl. SLIMMER, STIEGLITZ, *Am.* **31**, 675; PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 70; MÖ., LI., *J. pr.* [2] **73**, 450. Beim Behandeln von Alloxantin mit neutral reagierendem Methylaminacetat und mit Methylamincarbonat in wäßr. Lösung bei ca. 80° entsteht das Methylaminsalz der Purpursäure (Bd. XXV, S. 499) und wahrscheinlich etwas 7-Methyl-uramil (Bd. XXV, S. 493) (MÖ., LI., *J. pr.* [2] **73**, 466). Bei der Einw. einer mit Eisessig versetzten und dann mit Kohlendioxyd gesättigten Methylamin-Lösung auf Alloxantin bei ca. 80° entsteht 7-Methyl-uramil (PI., F., *A.* **333**, 64); wendet man bei dieser Reaktion statt Methylamin Dimethylamin an, so erhält man das Dimethylaminsalz der Dialursäure (PI., F., *A.* **333**, 65). Beim Kochen mit salzsaurem Methylamin in Wasser wird Methyl-dibarbituryl-amin (Bd. XXV, S. 500) gebildet (MÖ., *B.* **37**, 2687; MÖ., LI., *J. pr.* [2] **73**, 473); analoge Verbindungen entstehen mit salzsaurem Äthylamin, Anilin, α- und β-Naphthylamin (MÖ., LI., *J. pr.* [2] **73**, 474, 475, 476, 477). Mit salzsaurem

Benzylamin in siedender wäßriger Lösung erhält man 7-Benzyl-uramil (Mö., Li., *J. pr.* [2] **73**, 478). Beim Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in wäßr. Lösung wird Alloxazin (S. 498) gebildet (Mö., Li., *J. pr.* [2] **73**, 481). Bei der Einw. von salzsaurem p-Phenylendiamin in siedendem Wasser entsteht $N^5.N^{5'}$-p-Phenylen-bis-[alloxan-imid-(5)] (Bd. XXIV, S. 505) (Mö., Li., *J. pr.* [2] **73**, 482). Kochen mit salzsaurem 2.5-Diamino-toluol und Wasser führt zu 7.7'-p-Toluylen-di-uramil (Bd. XXV, S. 498) (Mö., Li., *J. pr.* [2] **73**, 486). Bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung entsteht Alloxan-phenylhydrazon-(5) (Kühling, *B.* **24**, 4141). Behandelt man ein Gemisch von Alloxantin und Alloxan in wäßr. Lösung mit Ammoniak (Wöhler, Liebig, *A.* **26**, 323) oder Ammoniumcarbonat (Gregory, *A.* **33**, 334), so erhält man Murexid; bei Anwendung von Methylamincarbonat entsteht das Methylaminsalz der Purpursäure (Mö., *B.* **37**, 2688; Mö., Li., *J. pr.* [2] **73**, 465).

Zur physiologischen Wirkung von Alloxantin vgl. Lusini, *C.* **1895** II, 311, 727, 838.

Zur Charakterisierung und zum Nachweis von Alloxantin kann das mit Barytwasser entstehende violette unbeständige Bariumsalz (vgl. S. 557) dienen. Beim Behandeln von Alloxantin mit Ammoniumsalzen, am besten mit Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat in heißer wäßriger Lösung entsteht infolge Bildung von Murexid eine purpurrote bis violette Färbung (vgl. Wöhler, Liebig, *A.* **26**, 310, 311; *Gm.* **2**, 320; Piloty, Finckh, *A.* **333**, 27). Mit Ferrichlorid und Ammoniak erhält man eine blaue Färbung, die allmählich verschwindet (Mulder, *B.* **6**, 1015). Über Farbreaktionen des Alloxantins vgl. auch Ritthausen, *B.* **29**, 893, 895, 2106; Agrestini, *C.* **1902** I, 631. Mikrochemischer Nachweis: Behrens, *Ch. Z.* **26**, 1152.

Verbindung $C_7H_4O_5N_4$, „Oxalylmalondiureid". *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Alloxantin in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbad; fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser aus (Matignon, *A. ch.* [6] **28**, 290; vgl. Finck, *A.* **132**, 304). — Gelbliche Krystalle mit $1H_2O$; wird bei 105° wasserfrei (M.). Schwer löslich. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Barbitursäure und Parabansäure (F.; M.).

Alloxantin-monoacetat $C_{10}H_8O_9N_4 =$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot(CH_3\cdot CO\cdot O)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (?). *B.* Aus O-Acetyl-dialursäure (Bd. XXV, S. 86) und Alloxan in warmem Wasser (Behrend, Friedrich, *A.* **344**, 10). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 263—265° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. — Liefert bei der Einw. von (mit Ammoniak neutralisiertem) Ammoniumacetat + Ammoniumcarbonat in wäßr. Lösung bei ca. 80° Murexid (Bd. XXV, S. 499) (B., Fr., *A.* **344**, 16). Gibt mit Barytwasser einen blauen Niederschlag. — Verbindung mit Pyridin $C_{10}H_8O_9N_4 + C_5H_5N$. *B.* Aus O-Acetyl-alloxantin und Pyridin unter Zusatz von Essigsäureanhydrid beim Eindunsten (Behrend, Friedrich, *A.* **344**, 15). Krystalle. Löst sich in Natronlauge unter Freiwerden von Pyridin.

Alloxantin-monobenzoat $C_{15}H_{10}O_9N_4 =$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot(C_6H_5\cdot CO\cdot O)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (?). *B.* Aus O-Benzoyl-dialursäure (Bd. XXV, S. 86) und Alloxan in warmer wäßriger Lösung (Behrend, Friedrich, *A.* **344**, 13). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser). F: 253—255°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. — Barytwasser gibt einen weißen Niederschlag, der schnell blauviolett wird.

Methylalloxantin $C_9H_8O_8N_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ (?). *B.* Durch Einw. von Methylalloxan auf Dialursäure (Bd. XXV, S .85) in wäßr. Lösung (Andreasch, *M.* **3**, 431). — Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser).

asymm. Dimethylalloxantin $C_{10}H_{10}O_8N_4 =$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CO}{NH\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ (?). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-dialursäure (Bd. XXV, S. 86) durch Einw. von Alloxan in wäßr. Lösung (Andreasch, *M.* **3**, 428). — Mikroskopische Pyramiden mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen unter Bildung eines violetten Anfluges. Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

symm. Dimethylalloxantin $C_{10}H_{10}O_8N_4 =$ $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\text{——}CO}{N(CH_3)\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}NH}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ (?). *B.* Bei Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin in der Wärme und nachfolgender Reduktion des entstandenen, nicht isolierten Methylalloxans mit Schwefelwasserstoff (Maly, Andreasch, *M.* **3**, 109;

E. FISCHER, *A.* **215**, 304; vgl. F., *B.* **15**, 455). — Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (M., A.). Färbt sich an der Luft oder beim Erhitzen auf 130° rot (M., A.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Methylparabansäure (F., *A.* **215**, 304). Beim Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Wasser entsteht 1(oder 3)-Methyl-alloxazin (S. 498) (KÜHLING, *B.* **24**, 3030). Rötet sich bei der Einw. von Ammoniak und färbt sich mit Alkalilauge oder Barytwasser violett (M., A.).

Tetramethylalloxantin, Amalinsäure $C_{12}H_{14}O_8N_4$ =
$OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(CH_3)\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(CH_3)}{CO\cdot N(CH_3)}>CO$ (?). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-dialursäure (Bd. XXV, S. 86) durch Oxydation mit Luft, Permanganat oder Salpetersäure (MALY, ANDREASCH, *M.* **3**, 105; TECHOW, *B.* **27**, 3082). Aus Dimethylalloxan durch Einw. der äquimolekularen Menge 1.3-Dimethyl-dialursäure in wäßr. Lösung (MALY, AN., *M.* **3**, 105). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Kaffein in wenig Wasser (ROCHLEDER, *A.* **69**, 120; **71**, 1). Durch Oxydation von Kaffein mit Kaliumchlorat und Salzsäure und anschließende Reduktion der vorwiegend Dimethylalloxan enthaltenden Reaktions-Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür und Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **14**, 1912; *A.* **215**, 258; AN., *M.* **16**, 19). Amalinsäure entsteht auch bei der elektrolytischen Oxydation von Kaffein in schwefelsaurer Lösung (POMMEREHNE, *Ar.* **235**, 365). — Prismen (aus Wasser). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1241,9 kcal/Mol (MATIGNON, *A. ch.* [6] **28**, 327). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (Ro., *A.* **71**, 3). Reagiert gegenüber Lackmus schwach sauer (Ro., *A.* **71**, 3). — Liefert bei der trocknen Destillation (F., REESE, *A.* **221**, 339) oder beim Erhitzen im Rohr auf 210—220° (MAT., *A. ch.* [6] **28**, 338; vgl. BILTZ, HAMBURGER, *B.* **49** [1916], 659) neben anderen Zersetzungsprodukten Desoxyamalinsäure (S. 545). Beim Erhitzen im Rohr auf 180—185° erhält man eine in Nadeln krystallisierende Verbindung, die sich an der Luft rötet und in Wasser mit saurer Reaktion löst (MAT., *A. ch.* [6] **28**, 339). Bei vorsichtiger Oxydation von Amalinsäure mit Salpetersäure oder beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von Amalinsäure entsteht Dimethylalloxan (F., *B.* **14**, 1913; *A.* **215**, 259; F., R., *A.* **221**, 339; AN., *M.* **16**, 20), bei energischer Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dimethylparabansäure (Ro., *A.* **73**, 57). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (Ro., *A.* **71**, 4). Bei der Reduktion von Amalinsäure mit Natriumamalgam und Wasser unter zeitweiliger Kühlung oder mit Schwefelwasserstoff in siedendem Wasser entsteht 1.3-Dimethyldialursäure (TE., *B.* **27**, 3082; vgl. MALY, AN., *M.* **3**, 104). Bei der Einw. von konz. Ammoniumdisulfit-Lösung in der Siedehitze erhält man eine in Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{20}H_{28}O_{11}N_8$(?), die sich mit Ammoniak-Dampf rot färbt und beim Erhitzen unter Entwicklung purpurroter Dämpfe zerfällt (Ro., SCHWARZ, *J. pr.* [1] **63**, 129; *J.* **1854**, 503). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in N.N'-Dimethyl-oxamid und Kohlendioxyd (MALY, AN., *M.* **3**, 106). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° entsteht 1.3-Dimethyl-5.5-dichlor-barbitursäure (TE., *B.* **27**, 3083). Beim Behandeln mit Ammoniak-Dampf und Luft erhält man Murexoin (Bd. XXV, S. 500) (Ro., *A.* **71**, 4; *J.* **1850**, 436; BRUNN, *B.* **21**, 514). Liefert beim Kochen mit Cyanamid in wäßr. Lösung Cyaminoamalinsäure (s. u.) (AN., *M.* **3**, 433). Die wäßr. Lösung der Amalinsäure liefert beim Kochen mit salzsaurem o-Phenylendiamin 1.3-Dimethyl-alloxazin (S. 498) (KÜHLING, *B.* **24**, 2367). — Amalinsäure färbt die Haut rot und erteilt ihr einen unangenehmen Geruch (Ro., *A.* **71**, 4; Po., *Ar.* **235**, 365). — Bei der Einw. von Barytlauge, Natronlauge oder Kalilauge entstehen blaue Verbindungen, mit Ferrosalzen und Ammoniak erhält man eine indigoblaue Färbung (Ro., *A.* **71**, 3, 4).

Verbindung $C_{13}H_{14}O_7N_6$ („Cyaminoamalinsäure"). *B.* Aus Amalinsäure und Cyanamid bei kurzem Kochen in Wasser (ANDREASCH, *M.* **3**, 433). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung purpurroter Dämpfe. Leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Natronlauge, löslich in Ammoniak sowie in Mineralsäuren. — Die alkal. Lösungen reduzieren Silber-Lösung. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Oxalsäure.

Murexoin $C_{12}H_{16}O_8N_6$ s. Bd. XXV, S. 500.

Tetraäthylalloxantin $C_{16}H_{22}O_8N_4$ =
$OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot CO}{N(C_2H_5)\cdot CO}>C(OH)\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N(C_2H_5)}{CO\cdot N(C_2H_5)}>CO$(?). *B.* Bei der Reduktion von Diäthylalloxan mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung (SEMBRITZKI, *B.* **30**, 1821). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). F: ca. 162° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich unter teilweiser Zersetzung in 30—40 Tln. heißem Wasser. — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure Diäthylalloxan zurück.

7. Oxy-oxo-Verbindungen mit 10 Sauerstoffatomen.

Bis-[5-oxy-2.4.6-trioxo-hexahydropyrimidyl-(5)]-resorcin, Bis-[5-oxy-barbituryl]-resorcin, Resorcindialloxan $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$ = $OC<{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}>C(OH)\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot(HO)C<{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}>CO$. Zur Konstitution vgl. BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72; *Frdl.* **6**, 165. — *B.* Aus Resorcin durch Einw. von überschüssigem Alloxan in heißer wäßriger Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 114904; *C.* **1900** II, 1091; *Frdl.* **6**, 163). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200° (B. & S., D. R. P. 114904).

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2N_4$.

1. Tetrazol-carbonsäure-(5) $C_2H_2O_2N_4$ = $HO_2C\cdot C{=}N$, $HN\cdot N{:}N$ (Ring) bezw. $HO_2C\cdot C{-}N$, $N\cdot NH\cdot N$ (Ring).

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) $C_8H_6O_2N_4$ = $HO_2C\cdot C{-}N$, $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Ring). *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-5-cyan-tetrazol mit alkoh. Kalilauge (BLADIN, *B.* **18**, 2908). Beim Behandeln von 2-Phenyl-5-[4-amino-phenyl]-tetrazol mit Permanganat in warmer verdünnter Salpetersäure (WEDEKIND, *B.* **31**, 943, 947). Bei der Einw. von 5n-Natronlauge oder von Natriumäthylat-Lösung auf 1-Phenyl-5-oxo-4-benzoyloximino-1.2.3-triazolin (S. 223) oder auf 1-Phenyl-5-oxo-4-[3-nitro-benzoyloximino]-1.2.3-triazolin bei —10° (DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* **41**, 4057, 4058, 4064, 4066). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F (wasserfrei): 137—138° (B.; W.), 138° (DIM., DIE.). Schmilzt unter siedendem Wasser (B.; W.; DIM., DIE.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther (B.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-Phenyl-tetrazol (B.; W.; DIM., DIE.). Bleibt beim Kochen mit rauchender Salzsäure unverändert (B.). — **Salze:** B. — $KC_8H_5O_2N_4$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cu(C_8H_5O_2N_4)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne Tafeln. Wird bei 125° wasserfrei und ist dann hellblau. Sehr schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $AgC_8H_5O_2N_4$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

2-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol-carbonsäure-(5) $C_8H_5O_4N_5$ = $HO_2C\cdot C{-}N$, $N\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$ (Ring). *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) mit rauchender Salpetersäure (BLADIN, *B.* **25**, 1411). — Krystallisiert aus Essigsäure in Blättchen mit $1C_2H_4O_2$ oder in Nadeln mit 1 H_2O. F: 175° (Zers.).

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-methylester $C_9H_8O_2N_4$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C{-}N$, $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Ring). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) (BLADIN, *B.* **18**, 2909). — Blättchen (aus Methanol). F: 116°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Äther.

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{-}N$, $N\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (Ring). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BLADIN, *B.* **18**, 2909). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73,5—74°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amid $C_8H_7ON_5$ = $\begin{array}{l}H_2N\cdot CO\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei schwachem Erwärmen einer alkoh. Lösung von 2-Phenyl-5-cyan-tetrazol mit $3^0/_0$iger Wasserstoffperoxyd-Lösung unter Zusatz von etwas Kalilauge (BLADIN, *B.* **18**, 2910). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 167,5—168,5° (schwache Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-nitril, 2-Phenyl-5-cyan-tetrazol $C_8H_5N_5$ = $\begin{array}{l}NC\cdot C\text{———}N\\ \quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Behandeln von Imino-phenylhydrazino-acetonitril mit Kaliumnitrit in Schwefelsäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BLADIN, *B.* **18**, 1549; vgl. BL., *B.* **25**, 1413 Anm.; BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2392; WIDMAN, *B.* **26**, 2621). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55,5—56° (BL., *B.* **18**, 1550). Mit Wasserdampf flüchtig (BL., *B.* **18**, 1550). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser (BL., *B.* **18**, 1550). — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) über (BL., *B.* **18**, 2908).

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amidoxim $C_8H_8ON_6$ = $\begin{array}{l}HO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HO\cdot N:C(NH_2)\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 2-Phenyl-5-cyan-tetrazol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda-Lösung (BLADIN, *B.* **22**, 1755). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177,5° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol. Leicht löslich in Säuren und in Alkalilaugen.

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amidoximacetat $C_{10}H_{10}O_2N_6$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amidoxim mit Essigsäureanhydrid (BLADIN, *B.* **22**, 1755). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amidoximbenzoat $C_{15}H_{12}O_2N_6$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NH_2)\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-amidoxim mit Benzoylchlorid (BLADIN, *B.* **22**, 1756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.). Sehr schwer löslich bis unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.3-Diphenyl-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyd, 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5)-hydroxyphenylat-(3) $C_{14}H_{12}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH\end{array}$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Isoamylnitrit auf N.N′-Diphenyl-formazylameisensäure (Bd. XVI, S. 20) in alkoh. Salzsäure (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 2921, 2925). Es bildet sich ferner beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit verd. Salzsäure oder beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-5-carbäthoxy-tetrazoliumchlorid mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. P., R.). Das Nitrat erhält man aus N.N′-Diphenyl-formazylameisensäure bei der Einw. von Isoamylnitrit allein oder in Gegenwart von Salpetersäure sowie beim Kochen des Anhydrids mit $10^0/_0$iger Salpetersäure (v. P., R.). — Bei der Reduktion der Salze mit Schwefelammonium bildet sich N.N′-Diphenyl-formazylameisensäure. Die Salze liefern beim Kochen mit viel Wasser das Anhydrid, beim Kochen mit Alkohol die Salze des 2.3-Diphenyl-tetrazoliumhydroxyds (S. 347). — Chlorid $C_{14}H_{11}O_2N_4\cdot Cl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 256° bis 257° (Zers.). Schwer löslich. — Nitrat $C_{14}H_{11}O_2N_4\cdot NO_3$. Tafeln. F: 207°.

Anhydrid $C_{14}H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}\overset{-}{O}\cdot CO\cdot C\text{———}N\\ \quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot \underset{+}{N}\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen der 2.3-Diphenyl-5-carboxy-tetrazoliumsalze mit Wasser (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 2923, 2926). Aus 2.3-Diphenyl-5-carbäthoxy-tetrazoliumhydroxyd bei kurzem Erwärmen seines Chlorids mit konz. Soda-Lösung (v. P., R.) oder bei längerem Erhitzen seines äthylschwefelsauren Salzes mit Wasser (HELLER, *B.* **40**, 116). — Krystalle (aus Wasser). F: 161° (v. P., R.; H.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln (v. P., R.). — Liefert beim Erhitzen Azobenzol (v. P., R.). Bei der Reduktion mit Schwefelammonium

bildet sich N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure (v. P., R.). Beim Kochen mit verd. Säuren entstehen die Salze des 2.3-Diphenyl-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyds (v. P., R.).

2.3-Diphenyl-5-carbäthoxy-tetrazoliumhydroxyd $C_{16}H_{16}O_3N_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C{=}N{-}N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)(OH){=}N$ (Ring: $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$). *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Isoamylnitrit auf N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester (Bd. XVI, S. 21) in alkoh. Salzsäure (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 2921, 2924). Das äthylschwefelsaure Salz erhält man beim Behandeln von N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester mit Isoamylnitrit in absol. Alkohol + konz. Schwefelsäure (HELLER, *B.* **40**, 116). — Das Chlorid liefert bei der trocknen Destillation unter vermindertem Druck Azobenzol (v. P., R.). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf das äthylschwefelsaure Salz in salpetersaurer Lösung bei 75—80° bildet sich Tetrazol (H.). Bei der Reduktion des Chlorids mit Zinkstaub entsteht N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester, bei der Einw. von Schwefelammonium N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure (v. P., R.). Das Chlorid gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 105—110° 2.3-Diphenyl-5-carboxy-tetrazoliumchlorid, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° bis 180° 2.3-Diphenyl-tetrazoliumchlorid (v. P., R.). Bei längerem Erhitzen der wäßr. Lösung des äthylschwefelsauren Salzes (H.) oder bei kurzem Erwärmen des Chlorids mit konz. Soda-Lösung (v. P., R.) erhält man das Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyds. — Physiologische Wirkung: v. P., R. — Chlorid $C_{16}H_{15}O_2N_4 \cdot Cl + 1C_2H_6O$. Prismen (aus Alkohol + Äther), die bei 105° alkoholfrei werden (v. P., R.). F: 195—198° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aceton, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Färbt sich am Licht gelb. — Äthylschwefelsaures Salz $C_{16}H_{15}O_2N_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (Zers.) (H.).

2.3-Bis-[3-nitro-phenyl]-5-carbäthoxy-tetrazoliumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_7N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot\overset{\|}{N}(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. — Chlorid $C_{16}H_{13}O_6N_6 \cdot Cl$. *B.* Aus N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester (Bd. XVI, S. 53) durch Oxydation mit Isoamylnitrit und Salzsäure (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1695). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 175—176°.

2.3-Diphenyl-5-cyan-tetrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{11}ON_5$ = $NC\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{N}(C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid $C_{14}H_{10}N_5 \cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von N.N'-Diphenyl-formazylcyanid (Bd. XVI, S. 22) in Chloroform + alkoh. Salzsäure unter Kühlung (WEDEKIND, *B.* **30**, 2995). Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 265—267°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton, schwer in Chloroform, Äther und Ligroin. Gibt bei Einw. von alkal. Zinnchlorür-Lösung N.N'-Diphenylformazylcyanid.

Anhydro-[2.3-bis-(4-oxy-phenyl)-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyd] $C_{14}H_{10}O_4N_4$ = $\overline{O\cdot CO\cdot C}$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot\overset{\|}{\underset{+}{N}}\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-5-carboxy-tetrazoliumchlorid mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140—145° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1689, 1692). — Blättchen mit 3,5 H_2O (aus stark verdünntem Ammoniak durch Salzsäure). Wird im Exsiccator wasserfrei. F: 178—179° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in Alkalilauge mit rotgelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. — Gibt beim Behandeln mit Permanganat in salpetersaurer Lösung Tetrazol. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung bildet sich N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-formazylameisensäure (Bd. XVI, S. 115).

2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{20}O_5N_4$ = $HO_2C\cdot C$——N / $\overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot\overset{\|}{N}(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot OH$. — Chlorid $C_{18}H_{19}O_4N_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-5-carbäthoxy-tetrazoliumchlorid mit rauchender Salzsäure (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1692). Prismen (aus Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol + Äther). F: 194—195° (Gelbfärbung). Wird durch kaltes Wasser in das Anhydrid (S. 563) und HCl gespalten. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140—145° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser erhält man Anhydro-[2.3-bis-(4-oxy-phenyl)-5-carboxy-tetrazoliumhydroxyd] (s. o.).

Anhydrid $C_{18}H_{18}O_4N_4$ = $\begin{array}{l} O\cdot CO\cdot C\text{———————}N \\ \quad\;\, \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot \underset{+}{\overset{\|}{N}}\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus 2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-5-carboxy-tetrazoliumchlorid beim Lösen in viel Wasser oder in siedender Soda-Lösung (v. Pechmann, Wedekind, *B.* **28**, 1692, 1694). — Blaßgelbe Platten mit $2H_2O$ (aus Wasser). Wird über Schwefelsäure wasserfrei. F: 113°.

2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-5-carbäthoxy-tetrazoliumhydroxyd $C_{20}H_{24}O_5N_4$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——————}N \\ \qquad\quad\;\; \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot \overset{\|}{N}(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot OH \end{array}$. — Chlorid $C_{20}H_{23}O_4N_4\cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester (Bd. XVI, S. 116) in alkoh. Salzsäure bei 0° (v. Pechmann, Wedekind, *B.* **28**, 1694). Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 187°.

2-[4-Amino-phenyl]-tetrazol-carbonsäure-(5) $C_8H_7O_2N_5$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\text{——————}N \\ \qquad\;\; \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol-carbonsäure-(5) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in der Wärme (Bladin, *B.* **25**, 1412). — Krystallpulver. F: 196° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit warmer alkalischer Permanganat-Lösung und Erwärmen der filtrierten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung Tetrazol.

2-Phenyl-tetrazol-thiocarbonsäure-(5)-amid $C_8H_7N_5S$ = $\begin{array}{l} H_2N\cdot CS\cdot C\text{————}N \\ \qquad\quad\;\;\, \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme ammoniakalisch-alkoholische Lösung von 2-Phenyl-5-cyan-tetrazol (Bladin, *B.* **25**, 178 Anm.). — Schwefelgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 168—169° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

2. Carbonsäuren $C_3H_4O_2N_4$.

1. ***2.3-Dihydro-1.2.3.4-tetrazin-carbonsäure-(5)*** $C_3H_4O_2N_4$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C:N\cdot NH \\ \qquad\;\; HC:N\cdot NH \end{array}$.

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin-carbonsäure-(5)-nitril, 2.3-Diphenyl-5-cyan-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin $C_{15}H_{11}N_5$ = $\begin{array}{l} NC\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ \quad\; HC:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. Ist als α.β-Bis-benzolazo-äthylen-α-carbonsäure-nitril, Bd. XVI, S. 33, erkannt.

2. ***1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3)*** $C_3H_4O_2N_4$ = $HC{<}\begin{array}{l} N\cdot NH \\ NH\cdot N \end{array}{>}C\cdot CO_2H$.

1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{12}O_2N_4$ = $HC{<}\begin{array}{l} N\cdot N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5)\cdot N \end{array}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (Bowack, Lapworth, *Soc.* **87**, 1868). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißem Eisessig.

3. ***1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3)*** $C_3H_4O_2N_4$ = $HC{<}\begin{array}{l} NH\cdot NH \\ N\text{———}N \end{array}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 6-Nitroso-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (E. Müller, *B.* **41**, 3125, 3137, 3139). — Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (nicht ganz rein erhalten). Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 93° und 105°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert bei $^3/_4$-stdg. Erwärmen auf 60—70° 4-Amino-1.2.4-triazol (S. 16). Gibt bei der Einw. von Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung das Kaliumsalz der 6-Nitroso-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) zurück. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure bildet sich Hydrazin.

6-Nitroso-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) $C_3H_3O_3N_5$ = $ON\cdot C{<}\begin{array}{l} NH\cdot NH \\ N\text{———}N \end{array}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Kaliumnitrit auf das Mono- oder Dikaliumsalz der 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) in

essigsaurer Lösung unter Kühlung (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3123, 3135, 3136). — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes bildet sich eine (nicht rein erhaltene) additionelle Verbindung des Kaliumsalzes der 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) mit schwefliger Säure. — $KC_3H_3O_3N_5$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Gelb, krystallinisch. F: ca. 170° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser; unlöslich in Kaliumacetat-Lösung. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Bei gelindem Erwärmen mit Wasser entsteht unter Gasentwicklung eine purpurrote Flüssigkeit.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

Carbonsäuren $C_6H_4O_2N_4$.

1. ***1.2.3-Triaza-indolizin-carbonsäure-(6)*** („Benztetrazolcarbonsäure") $C_6H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf das Hydrochlorid der 6-Hydrazino-pyridin-carbonsäure-(3) in wäßr. Lösung (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1111, 1115). — Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen über 338°. — Liefert beim Behandeln mit alkal. Permanganat-Lösung ein Gemisch von Tetrazol und einer unbeständigen Tetrazolcarbonsäure. — $AgC_6H_3O_2N_4$. Krystallinisch.

Azid $C_6H_3ON_7 = N_4C_5H_3\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures 6-Hydrazino-pyridin-carbonsäure-(3)-hydrazid in wäßr. Lösung (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1116). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser.

2. ***[Pyridino-2'.3':4.5-triazol]-carbonsäure-(5')***[1], ***5.6-Azimino-nicotinsäure*** $C_6H_4O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 5.6-Diamino-pyridin-carbonsäure-(3) in salzsaurer Lösung (MARCKWALD, *B.* **27**, 1337). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird bei ca. 150° wasserfrei. Zersetzt sich gegen 270°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme. Löst sich in konz. Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. — $NH_4C_6H_3O_2N_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2C_6H_2O_2N_4$. Amorph. Verpufft beim Erhitzen. — $BaC_6H_2O_2N_4$. Krystalle. Verpufft beim Erhitzen.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2N_4$.

Carbonsäure $C_{14}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester(?), „Cycloformazylameisensäureäthylester"[2] $C_{16}H_{14}O_2N_4 = N_4C_{13}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (WEDEKIND, *A.* **295**, 327, 332). — *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') auf 1 Mol Acetessigester in alkal. Lösung bei 0° (W.). — Braunrotes Pulver (aus Chloroform + Ligroin). Färbt sich bei 180° dunkel; schmilzt noch nicht bei 280°. 1 g löst sich in ca. 20 cm³ Chloroform. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

„Cyclodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureäthylester" $C_{16}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von „Cycloformazylameisensäureäthylester" in Chloroform + alkoh. Salzsäure (WEDEKIND, *A.* **295**, 327, 335). — Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol durch Ligroin oder Äther). Sintert bei 206° und ist bei 230° schwarz. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder Natriumamalgam „Cycloformazylameisensäureäthylester" zurück.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Die obige Formel kann heute nicht mehr als begründet gelten (Beilstein-Redaktion).

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2N_4$.

Fluorindin-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 7-Amino-6-oxy-phenazin-carbonsäure-(2) mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Gegenwart von Benzoesäure (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4033). Beim Erhitzen von 2.3-Diamino-phenazin mit dem Hydrochlorid der 3.4-Diamino-benzoesäure bei Gegenwart von Benzoesäure auf 240° bis 250° (U., M.). — Blaue Krystalle. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung ist violett und fluoresciert rot. Löst sich in Eisessig mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer, in verd. Ammoniak und in Natronlauge mit rotvioletter Farbe.

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_4$.

Dicarbonsäuren $C_4H_4O_4N_4$.

1. ***2.3-Dihydro-1.2.3.4-tetrazin-dicarbonsäure-(5.6)*** $C_4H_4O_4N_4$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C:N\cdot NH \\ HO_2C\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$.

2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin-dicarbonsäure-(5.6)-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_4$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Ist als α.β-Bis-benzolazo-äthylen-α.β-dicarbonsäure diäthylester, Bd. XVI, S. 33, erkannt.

2. ***1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)***, Pseudodiazoessigsäure $C_4H_4O_4N_4$ = $HO_2C\cdot HC{<}\begin{smallmatrix} NH\cdot N \\ N{=}N \end{smallmatrix}{>}C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **40**, 87; **41**, 3161; **42**, 3284. — *B.* Das Trikaliumsalz entsteht bei mehrstündigem Verrühren von Diazoessigester (Bd. XXV, S. 110) mit 50%iger Kalilauge bei —10° oder besser bei kurzem Schütteln von Diazoessigester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge unter Eiskühlung (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3117, 3119, 3126, 3127). — Die freie Säure ist nicht beständig; ihre Salze zersetzen sich beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren teilweise schon in der Kälte in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäure (M.). Bei ca. 1-stdg. Erhitzen des Dikaliumsalzes mit 50%iger Kalilauge auf 100° entsteht 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (S. 567) (M.). Bei der Einw. von Brom auf das Mono- oder Dikaliumsalz in wäßr. Lösung unter Kühlung bildet sich 1-Brom-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)(?) (S. 570) (M.). Kaliumnitrit in kalter essigsaurer Lösung erzeugt 6-Nitroso-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) (S. 563) (M.). — $KC_4H_3O_4N_4$. *B.* Beim Eintragen der eiskalten wäßrigen Lösung des Trikaliumsalzes in Eisessig unter Kühlung (M.). Gelb. Unlöslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser. — $K_2C_4H_2O_4N_4 + H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Aus dem Trikaliumsalz durch Lösen in 50%iger Essigsäure unter Kühlung oder aus dem Monokaliumsalz bei Einw. von Kaliumacetat-Lösung (M.). Citronengelb. Leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in kaltem Wasser. — $K_2(NH_4)C_4HO_4N_4 + H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Aus dem Dikaliumsalz und Ammoniak (M.). Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_3C_4HO_4N_4 + 2H_2O$. Hellgelb; färbt sich am Licht bräunlichgelb (M.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylester, Pseudodiazoessigester $C_8H_{12}O_4N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC{<}\begin{smallmatrix} NH\cdot N \\ N{=}N \end{smallmatrix}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in Form einer additionellen Verbindung des Kaliumsalzes mit Kaliumäthylat beim Eintragen von äther. Kaliumäthylat-Lösung in eine äther. Lösung von Diazoessigester (Bd. XXV, S. 110) unter Eiskühlung (CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **41**, 3146; vgl. C., *B.* **17**, 956; *J. pr.* [2] **38**, 409; HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **34**, 2512). Analog erhält man die entsprechende Natriumverbindung, am besten bei Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat (C., D., M.). — Die Alkaliverbindungen zersetzen sich beim Ansäuern ihrer wäßr. Lösung unter Bildung von Stickstoff, Hydrazin, Glyoxylsäureäthylester und etwas Blausäure (C., D., M.). Beim Kochen mit Wasser oder

verd. Säuren entstehen Stickstoff, Hydrazin, Ammoniak, Kohlendioxyd und Oxalsäure (C., D., M.). Beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge auf 30° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumnitrit in kalter essigsaurer Lösung erhält man 6-Nitroso-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) (C., D., M.). Bei längerem Erwärmen mit 50%iger Kalilauge auf 100° bildet sich 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (C., D., M.). — $NaC_8H_{11}O_4N_4 + NaO \cdot C_2H_5$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Nicht rein erhaltener, gelber Niederschlag (C., D., M.). — $KC_8H_{11}O_4N_4 + KO \cdot C_2H_5$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Nicht rein erhaltener, hellgelber Niederschlag (C., D., M.). Löslich in absol. Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser zu einer blutroten, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Zersetzt sich an feuchter Luft häufig spontan unter Explosion oder unter Rauchentwicklung und Bildung einer dunkelbraunen Masse, die viel Kaliumcyanid enthält (C., D., M.).

Diamid, Pseudodiazoacetamid $C_4H_6O_2N_6 = H_2N \cdot CO \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot N}{N{=}{=}N}}{>}C \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Curtius, Darapsky, E. Müller, *B.* **40**, 825; **42**, 3284. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei mehrwöchigem Aufbewahren von Diazoessigsäuremethylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr unterhalb 0° (C., *B.* **18**, 1284, 1287; C., Lang, *J. pr.* [2] **38**, 544; Silberrad, *Soc.* **81**, 600) oder in besserer Ausbeute bei 4-tägiger Einw. von flüssigem Ammoniak auf Diazoessigester im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (C., D., M., *B.* **39**, 3411, 3425). Das freie Diamid erhält man beim Zusatz von Essigsäure zur gekühlten wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes (C.; C., L.; S.; C., D., M., *B.* **39**, 3411, 3426). — Gelbes Krystallpulver. Die im Vakuum getrocknete Substanz verpufft bei 132° bis 133° (C.; C., L.), bei 135—136° (S.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, Eisessig und verd. Salzsäure (C.; C., L.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (C.; C., L.). — Beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Kühlung bildet sich 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (S. 571) (C., D., M., *B.* **39**, 3413, 3417, 3431; vgl. S.). Beim Sättigen einer wäßr. Suspension des Diamids mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) unter Eiskühlung und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad entsteht das Nitrat des 1.2.4-Triazols (S. 13) (S.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in Stickstoff und das Azin des Glyoxylsäureamids bezw. in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäureamid (C., D., M., *B.* **39**, 3411, 3427, 3429). Bei längerem Kochen mit verd. Säuren erhält man Stickstoff, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlendioxyd (C., D., M., *B.* **39**, 3411, 3427). Liefert bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge oder beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid; beim Erwärmen mit konz. Natronlauge bildet sich daneben 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (C., D., M., *B.* **39**, 3414, 3429, 3430; vgl. a. S.; M., *B.* **41**, 3120). Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther als Hauptprodukt 1-Methyl-1.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (C., D., M., *B.* **42**, 3286, 3288). — Färbt Fehlingsche Lösung in der Kälte grün (C.; C., L.). — $NH_4C_4H_5O_2N_6$ (im Vakuum getrocknet). Hellgelbes Krystallpulver. F: 154—155° (Zers.) (C., D., M., *B.* **39**, 3426; vgl. C.; C., L.), 155—157° (Zers.) (S.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (C.; C., L.). Wird im Sonnenlicht farblos (C., D., M.). — $3AgC_4H_5O_2N_6 + AgNO_3$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Sehr lichtempfindlicher, gelber Niederschlag (S.; vgl. C.; C., L.). Fast unlöslich in Wasser (C.; C., L.).

Bis-methylamid $C_6H_{10}O_2N_6 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot N}{N{=}{=}N}}{>}C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren von Diazoessigester mit wasserfreiem Methylamin im Rohr bei Zimmertemperatur (E. Müller, *B.* **42**, 3270, 3274). — Bei der Oxydation mit Kaliumnitrit in kalter essigsaurer Lösung bildet sich 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamid. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6). — Methylaminsalz $C_6H_{10}O_2N_6 + CH_5N$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Citronengelbe Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 115° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Färbt sich am Licht gelbbraun bis braun.

Bis-äthylamid $C_8H_{14}O_2N_6 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH \cdot N}{N{=}{=}N}}{>}C \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das Äthylaminsalz entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren von Diazoessigester mit wasserfreiem Äthylamin im Rohr bei Zimmertemperatur (E. Müller, *B.* **42**, 3271, 3276). — Bei der Oxydation mit Kaliumnitrit in kalter essigsaurer Lösung bildet sich 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-äthylamid (M., *B.* **42**, 3283). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure tritt Zersetzung in Glyoxylsäure-äthylamid (isoliert in Form seines Phenylhydrazons), Stickstoff und Hydrazin ein (M., *B.* **42**, 3277). Beim Digerieren mit Äthylamin-Lösung entsteht 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-äthylamid (M., *B.* **42**, 3272). — Äthylaminsalz $C_8H_{14}O_2N_6 + C_2H_7N$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Citronengelbe Rhomboeder (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 105—106° (Zers.) (M., *B.* **42**, 3277). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

1-Methyl-1.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid $C_5H_8O_2N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot N}{N=\!=\!=\!N}>C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid in eine Lösung von Diazomethan in Äther (CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **42**, 3286, 3288). — Gelbes Pulver. F: ca. 118° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol. — Ist beständig gegen Oxydationsmittel. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Säuren in Stickstoff, Glyoxylsäureamid, Methylamin und Methylhydrazin. Gibt bei längerer Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure Oxamidsäurehydrazid.

1-Äthyl-1.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid $C_6H_{10}O_2N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot N}{N=\!=\!=\!N}>C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **42**, 3288, 3289). — Schwefelgelb. F: ca. 125° (Zers.). Unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

3. ***1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)*** $C_4H_4O_4N_4$ = $HO_2C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot NH}{NH\cdot N}>C\cdot CO_2H$.

1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)\cdot N}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Nitrobenzol bestimmt (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1868). — *B.* Bei der Einw. von Soda-Lösung auf Phenylhydrazono-bromessigsäure-äthylester in Alkohol (B., L., *Soc.* **87**, 1856, 1867). — Dunkelrote, metallisch blauglänzende Nadeln (aus Essigester). F: 145—146°. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform und Essigester. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(3) (S. 563).

1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von verd. Alkalilauge auf p-Tolylhydrazono-bromessigsäure-äthylester in Alkohol (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1869). — Platten (aus Essigester), die im reflektierten Licht rot oder blau, in der Durchsicht gelb erscheinen. F: 158—159°.

4. ***1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)***, Bisdiazoessigsäure („Triazoessigsäure") $C_4H_4O_4N_4$ = $HO_2C\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot NH}{N\text{——}N}>C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **39**, 3777, 3781; **40**, 87, 1472; **41**, 3161. — *B.* Beim Erhitzen von Diazoessigester mit konz. Alkalilauge (CURTIUS, *B.* **20**, 1632; C., LANG, *J. pr.* [2] **38**, 532; HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 71). Bei ca. 1-stdg. Erhitzen des Dikaliumsalzes der 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) mit 50%iger Kalilauge auf 100° (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3120, 3131). Beim Erwärmen von 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (SILBERRAD, *Soc.* **81**, 602; vgl. a. C., D., M., *B.* **39**, 3414, 3429; M., *B.* **41**, 3120) oder von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (C., LA., *J. pr.* [2] **38**, 544) mit Alkalilauge. Bei der Reduktion von 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) mit Schwefelwasserstoff (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **33**, 3674; vgl. C., D., M., *B.* **39**, 3418). — Gelbe Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser); wasserfreie, gelbe Prismen (durch Digerieren der wasserhaltigen Substanz mit absol. Alkohol und Eindampfen der filtrierten Lösung im Vakuum) (C., D., M., *B.* **40**, 1181, 1183, 1192). Schmilzt wasserhaltig und wasserfrei bei 149—155° (C., D., M., *B.* **40**, 1181, 1183, 1192). Unlöslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kaltem Aceton, sehr leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol (C., LA.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 100° in Kohlendioxyd und 4-Amino-1.2.4-triazol (S. 16) (C., LA., *J. pr.* [2] **38**, 549; C., D., M., *B.* **40**, 822, 1183, 1193; vgl. H., S.). Geht bei Einw. des Luftsauerstoffs oder von Oxydationsmitteln wie Chlor, Brom oder salpetriger Säure in 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) über (C., LA., *J. pr.* [2] **38**, 557; H., LEH., *B.* **33**, 3673, 3674; C., D., M., *B.* **39**, 3418, 3434, 3435, 3780; **40**, 836, 1178, 1184); beim Behandeln mit Brom läßt sich als Zwischenprodukt 1-Brom-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)(?) (S. 570) gewinnen (M., *B.* **41**, 3122, 3132). Wird durch Natriumamalgam in wäßr. Lösung bei 0° kaum verändert; bei gewöhnlicher Temperatur tritt Entfärbung der Lösung unter Entwicklung von Ammoniak ein (C., D., M., *B.* **40**, 1181; vgl. H., LEH., *B.* **33**, 3684). Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Säuren in Oxalsäure (bezw. Kohlendioxyd und Ameisensäure) und Hydrazin (C., *B.* **20**, 1632; C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 27, 33; H., LEH., *B.* **34**, 2509; C., D., M., *B.* **40**, 821). Dieser Zerfall findet auch beim Kochen mit Wasser statt (C., J.); beim Abkühlen der Lösung scheidet sich das saure

Hydrazinsalz (s. u.) ab (C., D., M., *B.* **40**, 1182). Das saure Hydrazinsalz bildet sich auch beim Kochen der wasserhaltigen Säure mit absol. Alkohol; als Hauptprodukt entsteht bei dieser Reaktion, besonders bei Gegenwart von wenig Zimtsäureäthylester, 4-Amino-1.2.4-triazol (H., S.; vgl. hierzu C., D., M., *B.* **40**, 1182). Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad 4-Amino-1.2.4-triazol-dicarbonsäure-(3.5) (S. 299) und 5-Amino-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) (S. 311) (H., S.; H., LEH., *B.* **33**, 3679 Anm.; C., D., M., *B.* **40**, 815, 828). — Färbt FEHLINGsche Lösung in der Kälte grün (C., LA.). — $NH_4C_4H_3O_4N_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 192° (C., RIMELE, *B.* **41**, 3115). Schwer löslich. — $(NH_4)_2C_4H_2O_4N_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 217° (C., R.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (C., LA.). — Saures Hydrazinsalz $N_2H_4+C_4H_4O_4N_4$. *B.* Bei längerem Kochen der Säure mit Wasser (C., D., M., *B.* **40**, 1182, 1191; vgl. H., S.). Aus der Säure und der berechneten Menge Hydrazinhydrat in heißem Wasser (C., D., M.). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 188° bis 189° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (C., D., M.). Bleibt bei längerem Erhitzen auf 100° fast unverändert (C., D., M.). — Neutrales Hydrazinsalz $2N_2H_4+C_4H_4O_4N_4$. *B.* Beim Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat zur alkoh. Lösung der Säure (C., R.). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 183—188°. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — $NaC_4H_3O_4N_4+H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (C., R.). — $Na_2C_4H_2O_4N_4$. Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther (C., LA.). Wird durch siedendes Wasser nicht zersetzt. — $KC_4H_3O_4N_4$ (C., R.). — $K_2C_4H_2O_4N_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (C., LA.; M., *B.* **41**, 3120, 3131). Löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in Chloroform, Alkohol und Äther (C., LA.). Wird durch siedendes Wasser nicht verändert (C., LA.). — $Ag_2C_4H_2O_4N_4$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser (C., LA.). Explodiert beim Erhitzen (C., LA.). Färbt sich bei Einw. von konz. Salpetersäure zuerst violett, dann rot [Bildung des Silbersalzes der 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)] (H., LEH., *B.* **33**, 3675; vgl. a. H., S.). — $BaC_4H_2O_4N_4+2H_2O$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser (C., R.). — Diäthylaminsalz $2C_4H_{11}N+C_4H_4O_4N_4$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Bei 8-wöchigem Aufbewahren von Diazoessigester mit wasserfreiem Diäthylamin (M., *B.* **42**, 3280). Beim Zusatz von Diäthylamin zur alkoh. Lösung der Säure (M.). Orangegelbe Säulen (aus Alkohol). F: 179—180°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin.

Dimethylester, Bisdiazoessigsäure-methylester $C_6H_8O_4N_4$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C<\begin{smallmatrix}NH\cdot NH\\ N\text{——}N\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei längerer Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **38**, 542). Beim Behandeln von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) mit Diazomethan in Äther (C., RIMELE, *B.* **41**, 3110). — Ziegelrote Tafeln (aus Wasser). F: 167—168° (C., L.). Sublimierbar (C., L.).

Diäthylester, Bisdiazoessigester $C_8H_{12}O_4N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C<\begin{smallmatrix}NH\cdot NH\\ N\text{——}N\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol und ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (HANTZSCH, SILBERRAD, *B.* **33**, 72). — *B.* Bei kurzem Kochen des Silbersalzes der 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) mit 90% der berechneten Menge Äthyljodid in Benzol (H., S.; vgl. CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **38**, 540) oder besser beim Behandeln von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) mit Diazoäthan in Äther (C., RIMELE, *B.* **41**, 3110). — Gelbrote Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (LIWEH, *J. pr.* [2] **38**, 540; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 853). F: 113,5° (H., S.), 113° (C., R.). Kp: ca. 270° (Zers.) (C., LA.). Sublimierbar (C., LA.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (C., LA.). Schmilzt unter siedendem Wasser (C., LA.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Äther, schwerer in kaltem Wasser (C., LA.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lösung unter Kühlung entsteht 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3122, 3134). Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (C., LA.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in Hydrazin und Monoäthyloxalat (bezw. Oxalsäure und Alkohol) (C., JAY, *J. pr.* [2] **39**, 35, 36; H., S.). Liefert bei der Einw. von kaltem alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (C., LA.). Bei längerem Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak erhält man ein Gemisch von Ammoniumcarbonat und Ammoniumcyanid (H., LEHMANN, *B.* **34**, 2520; vgl. C., LA.). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-äthylester-hydrazid; beim Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin entsteht 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-dihydrazid (C., R.).

Diamid, Bisdiazoacetamid $C_4H_6O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot C<\begin{smallmatrix}NH\cdot NH\\ N\text{——}N\end{smallmatrix}>C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diazoessigester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **38**, 543). Bei der Einw. von kaltem alkoholischem

oder wäßrigem Ammoniak auf 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester (C., L.). Aus 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid beim Behandeln mit Natronlauge oder Erwärmen mit wäßr. Ammoniak (C., DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **39**, 3414, 3429, 3430). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Suspension von 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (C., D., M.). — Goldglänzende Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 300° (C., L.). Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln (C., D., M.). Unlöslich in verd. Säuren (C., L.). — Gibt bei der Oxydation mit salpetriger Säure oder mit konz. Salpetersäure 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (SILBERRAD, *Soc.* **81**, 604; C., D., M.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Ammoniak, Hydrazin und Oxalsäure (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3273; vgl. a. C., *J. pr.* [2] **39**, 121). Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (C., L.). — Färbt FEHLINGsche Lösung grün (C.).

Amid-methylamid $C_5H_8O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Eintragen von 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid in eine Lösung von Diazomethan in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **42**, 3287, 3289). — Tafeln (aus Wasser). F: ca. 234° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich bei Einw. von konz. Salpetersäure carminrot. Spaltet beim Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure Hydrazin ab.

Bis-methylamid $C_6H_{10}O_2N_6 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Aufbewahren von Diazoessigester mit wasserfreiem Methylamin im Rohr bei Zimmertemperatur (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3270, 3274). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßr. Suspension von 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamid (M.). — Rotgelbe Prismen. F: ca. 295° (Zers.). Unlöslich in kaltem absolutem Alkohol.

Bis-dimethylamid $C_8H_{14}O_2N_6 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren von Diazoessigester mit Dimethylamin bei Zimmertemperatur (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3271, 3279). — Gelbe Prismen (aus Chloroform). F: 178—179°. Leicht löslich in warmem Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Bis-äthylamid $C_8H_{14}O_2N_6 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Aufbewahren von Diazoessigester mit wasserfreiem Äthylamin im Rohr bei Zimmertemperatur (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3271, 3276). Beim Digerieren des Äthylaminsalzes des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-äthylamids mit Äthylamin-Lösung (M.). — Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 287°. Fast unlöslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol, löslich in warmem Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Bromdampf oder mit konz. Salpetersäure 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-äthylamid. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure in Äthylamin, Hydrazin und Oxalsäure.

Bis-n-heptylamid $C_{18}H_{34}O_2N_6 =$
$CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren von Diazoessigester mit n-Heptylamin bei gewöhnlicher Temperatur (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3271, 3279). — Hellgelbe Tafeln. F: ca. 240°. Unlöslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser und Alkohol.

Dipiperidid $C_{14}H_{22}O_2N_6 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei mehrwöchigem Aufbewahren von Diazoessigester mit Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3272, 3281). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 266° (Zers.). Schwer löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und siedendem Wasser. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,33) unter Kühlung 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-dipiperidid.

Methylester-hydrazid $C_5H_8O_3N_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-dimethylester in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3111). — F: 211°.

Äthylester-hydrazid $C_6H_{10}O_3N_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3108, 3110). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 228—231°. Unlöslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol,

löslich in ca. 400 Tln. heißem Wasser, in Eisessig, Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Gibt bei der Oxydation mit salpetriger Säure 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-äthylester-azid. — $C_6H_{10}O_3N_6 + HCl$. Goldgelbe Nadeln. F: 212°. Wird durch Wasser in der Kälte teilweise, beim Kochen vollständig hydrolysiert.

Äthylester-isopropylidenhydrazid $C_9H_{14}O_3N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Äthylester-hydrazid beim Kochen mit Aceton in Wasser (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3111). — Hellgelbe Nadeln. F: 115°. Löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwerer löslich in Äther.

Äthylester-benzalhydrazid $C_{13}H_{14}O_3N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Äthylester-hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3111). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 233—234°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Äthylester-[(α-methyl-benzal)-hydrazid] $C_{14}H_{16}O_3N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Äthylester-hydrazid beim Kochen mit Acetophenon (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3111). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182—185°. — Wird beim Kochen mit Wasser wieder in die Komponenten gespalten.

Äthylester-[4-methyl-benzalhydrazid] $C_{14}H_{16}O_3N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester-hydrazid beim Schütteln mit p-Toluylaldehyd in sehr verd. Salzsäure (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3111). — F: 237°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Äthylester-[β-acetyl-hydrazid] $C_8H_{12}O_4N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester-hydrazid beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3112). — Gelbes Pulver. F: 166°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

Dihydrazid $C_4H_8O_2N_8$ = $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3108, 3113). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 265—275°. Löslich in ca. 800 Tln. heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure (nicht näher untersuchtes) 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diazid [violettrot, krystallinisch; explodiert beim Erhitzen]. — $C_4H_8O_2N_8 + 2HCl$.

Bis-benzalhydrazid $C_{18}H_{16}O_2N_8$ = $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot C{<}^{NH\cdot NH}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Schütteln mit Benzaldehyd in verd. Salzsäure (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3114). — Gelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

1-Brom-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (?) $C_4H_3O_4N_4Br$ = $HO_2C\cdot C{<}^{NH\cdot NBr}_{N\text{——}N}{>}C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Salz $KC_4H_2O_4N_4Br + {}^1/_2 HBr$ entsteht bei der Einw. von Brom auf das Mono- oder Dikaliumsalz der 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) oder auf das Dikaliumsalz der 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) in wäßriger Lösung unter Kühlung (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3121, 3122, 3132). — Beim Behandeln mit Kaliumacetat-Lösung oder mit schwefliger Säure bildet sich 1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6). Schwefelwasserstoff erzeugt 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6). — $KC_4H_2O_4N_4Br + {}^1/_2 HBr$. Ziegelrot. Fast unlöslich in Wasser.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4N_4$.

1.2.4.5-Tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) $C_4H_2O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **39**, 3418; **41**, 3164. — *B.* Bei der Oxydation von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) mit salpetriger Säure (C., LANG, *J. pr.* [2] **38**, 557; HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **33**, 3673; C., D., M., *B.* **39**, 3418, 3434, 3435; **40**, 836, 1178, 1184). Aus 1-Brom-

1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)(?) beim Behandeln mit Kaliumacetat-Lösung oder mit schwefliger Säure (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3121, 3122, 3133). — Carminrote Blättchen. Zersetzt sich bei 148° (H., LEH.; vgl. C., LA.). Löslich in Wasser und Alkohol (H., LEH.; C., D., M., *B.* **39**, 3435), fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln (H., LEH.). — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und 1.2.4.5-Tetrazin (S. 353) (C., D., M., *B.* **40**, 84; vgl. H., LEH.). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6) (H., LEH.). Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Stickstoff und in das Glyoxylsäurederivat der Oxalhydrazidsäure $HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2H$ (Bd. III, S. 600), daneben entsteht in geringer Menge das saure Hydrazinsalz des Glyoxylsäurederivats der Oxalhydrazidsäure; dieses Salz erhält man in größerer Menge beim Aufkochen der Tetrazindicarbonsäure mit Wasser (C., D., M., *B.* **40**, 1178, 1179, 1185, 1186; vgl. H., LEH.). — $Na_2C_4O_4N_4$ (im Vakuum getrocknet). Blauviolette Krystalle (aus verd. Alkohol) (C., D., M., *B.* **39**, 3418, 3434, 3435; vgl. a. H., LEH.). Sehr leicht löslich in Wasser mit tiefroter Farbe (C., D., M.). Wird beim Aufkochen mit Wasser oder Erwärmen mit Eisessig nicht zersetzt (C., D., M.). — $KC_4HO_4N_4$. Carminrot (M.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Kaliumacetat-Lösung. — $KC_4HO_4N_4 + \frac{1}{2} CH_3 \cdot CO_2H$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). *B.* Beim Zusatz von Eisessig zu einer wäßr. Lösung des Dikaliumsalzes unter Kühlung (M.). Orangerot. Geht beim Erwärmen auf 90° in das vorhergehende Salz über. — $K_2C_4O_4N_4$. Violettroter Niederschlag (aus verd. Alkohol) (M.). — $Ag_2C_4O_4N_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Dunkelgrün (H., LEH.). Explodiert bei ca. 210°. Löslich in Ammoniak. Färbt sich beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure tiefviolett. — $BaC_4O_4N_4$ (im Exsiccator getrocknet). Orangegelb, krystallinisch (H., LEH.).

Diäthylester $C_8H_{10}O_4N_4 = N_4C_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine äther. Lösung von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester unter Kühlung (E. MÜLLER, *B.* **41**, 3122, 3134). — Purpurrote Säulen (aus Äther). F: 105° bis 106° (teilweise Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Diamid $C_4H_4O_2N_6 = N_4C_2(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des Ammoniumsalzes des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamids mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Kühlung (CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **39**, 3413, 3417, 3420, 3431; vgl. SILBERRAD, *Soc.* **81**, 601). Bei der Einw. von salpetriger Säure oder von konz. Salpetersäure auf 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (C., D., M., *B.* **39**, 3417, 3418, 3431; vgl. S., *Soc.* **81**, 604). — Blaurot. Färbt sich gegen 210° braun, gegen 280° fast schwarz und schmilzt noch nicht bei 300° (C., D., M.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (C., D., M.). — Liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Suspension 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diamid (C., D., M.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren in Stickstoff und das Oxamidsäurehydrazid-derivat des Glyoxylsäureamids (Bd. III, S. 605) (C., D., M.).

Bis-methylamid $C_6H_8O_2N_6 = N_4C_2(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln des Methylaminsalzes des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamids mit Kaliumnitrit in kalter essigsaurer Lösung (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3273, 3282). — Carminrote Tafeln. F: 237°. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-methylamid.

Bis-äthylamid $C_8H_{12}O_2N_6 = N_4C_2(CO \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Äthylaminsalzes des 1.6-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-äthylamids mit Kaliumnitrit in kalter essigsaurer Lösung (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3273, 3283). Bei der Einw. von Bromdampf oder von konz. Salpetersäure auf 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-bis-äthylamid (M.). — Carminrote Blättchen. F: 195—196°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dipiperidid $C_{14}H_{20}O_2N_6 = N_4C_2(CO \cdot NC_5H_{10})_2$. *B.* Beim Schütteln von 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-dipiperidid mit Salpetersäure (D: 1,33) unter Kühlung (E. MÜLLER, *B.* **42**, 3274, 3283). — Zinnoberrote Blättchen (aus Alkohol). F: 196° (Zers.).

Äthylester-azid $C_6H_5O_3N_7 = N_4C_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-äthylester-hydrazids in verd. Salzsäure + Chloroform in der Kälte (CURTIUS, RIMELE, *B.* **41**, 3109, 3112). — Violettrote Blättchen (aus Chloroform). Verpufft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform, schwerer in Äther mit tiefroter Farbe. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht unter Gasentwicklung eine gelbe Flüssigkeit, die viel Stickstoffwasserstoffsäure enthält. Entwickelt beim Behandeln mit Alkohol oder mit Anilin schon in der Kälte Stickstoff.

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_4$.

5.5'-Äthylen-bis-[pyrazol-carbonsäure-(3)] $C_{10}H_{10}O_4N_4$ =

```
HO2C·C———CH      HC———C·CO2H
   N·NH·C·CH2·CH2·C·NH·N
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit Natronlauge (GRAY, *B.* 33, 1222). — Krystalle (aus 30%iger Salzsäure). F: 309—310° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen α.β-Di-[pyrazolyl-(3)]-äthan (S. 360). Beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung bildet sich Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Bd. XXV, S. 162).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4N_4 = N_4C_8H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von α.γ.ζ.ϑ-Tetraoxo-octan-α.ϑ-dicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 862) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GRAY, *B.* 33, 1221, 1222). — Platten (aus Alkohol). F: 198—199°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N_4$.

[Di-indazolin-spiran-(3.3')]-dicarbonsäure-(6.6') $C_{15}H_{12}O_4N_4$, Formel I.

I. $HO_2C \cdot C_6H_3 \langle {NH \cdot NH} \rangle C \langle {NH \cdot NH} \rangle C_6H_3 \cdot CO_2H$

1.2.1'.2'-Tetraacetyl-[di-indazolin-spiran-(3.3')]-dicarbonsäure-(6.6') („Endo-bis-diacetylhydrazo-diphenylmethan-p.p-dicarbonsäure") $C_{23}H_{20}O_8N_4$, Formel II.

II. $HO_2C \cdot C_6H_3 \langle {N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)} \rangle C \langle {N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)} \rangle C_6H_3 \cdot CO_2H$

B. Beim Behandeln einer Lösung von [Di-indiazen-spiran-(3.3')]-dicarbonsäure-(6.6') (s. u.) in Pyridin mit Zinkstaub und Salzsäure bei ca. 40° und Erhitzen der entstandenen [Di-indazolin-spiran-(3.3')]-dicarbonsäure-(6.6') mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 857). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigsäure + Alkohol). Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Essigsäure.

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4N_4$.

[Di-indiazen-spiran-(3.3')]-dicarbonsäure-(6.6') („Endo-bisazo-diphenylmethan-p.p-dicarbonsäure") $C_{15}H_8O_4N_4$, Formel III.

III. $HO_2C \cdot C_6H_3 \langle {N:N} \rangle C \langle {N:N} \rangle C_6H_3 \cdot CO_2H$

B. Beim Behandeln von 2.2'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4') mit Natriumnitrit in Salzsäure oder Schwefelsäure bei ca. 80° (DUVAL, *C. r.* 146, 1408; *Bl.* [4] 7, 856). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Pyridin unter Bildung eines in Wasser löslichen Pyridinsalzes, das beim Trocknen bei 100° in die Komponenten zerfällt.

Diäthylester $C_{19}H_{16}O_4N_4 = N_4C_{13}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 856). — *B.* Beim Diazotieren von 2.2'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester in konzentrierter salzsaurer Lösung bei 0° und Erhitzen der mit Wasser verd. Lösung des Bisdiazoniumchlorids auf dem Wasserbad (D., *C. r.* 144, 1223; *Bl.* [4] 7, 855). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 280° (Zers.) (D., *C. r.* 144, 1223; *Bl.* [4] 7, 856). Löslich in Phenol und siedendem Nitrobenzol, schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (D., *Bl.* [4] 7, 855, 856). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür (nicht näher beschriebenen) [Di-indazolin-spiran-(3.3')]-dicarbonsäure-(6.6')-diäthylester, der beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in alkal. Lösung das Ausgangsmaterial regeneriert (D., *C. r.* 144, 1223; *Bl.* [4] 7, 856). Beim Erhitzen mit ca. 75%iger Schwefelsäure auf 150—160° bildet sich 3-[2-Oxy-4-carboxy-phenyl]-indiazen-carbonsäure-(6) (Bd. XXV, S. 202) (D., *C. r.* 144, 1223; *Bl.* [4] 7, 918). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 135° und nachfolgenden Behandeln mit Alkohol + Chlorwasserstoff ein Gemisch von 3-[2-Chlor-4-carbäthoxy-phenyl]-indiazen-carbonsäure-(6)-äthylester (Bd. XXV, S. 177) und 3-[2-Oxy-

4-carbäthoxy-phenyl]-indiazen-carbonsäure-(6)-äthylester (Bd. XXV, S. 202) (D., *C. r.* **144**, 1224; *Bl.* [4] **7**, 920).

Dinitril $C_{15}H_6N_6 = N_4C_{13}H_6(CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.2′-Diamino-4.4′-dicyan-diphenylmethan mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure und Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbad (DUVAL, *C. r.* **146**, 1408; *Bl.* [4] **7**, 859). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). Zersetzt sich oberhalb 350°. Schwer löslich in Nitrobenzol, sehr schwer in Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther und Essigsäure.

C. Tetracarbonsäuren.

Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8N_4$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_8N_4$.

1. *[Dipyrazino-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol]-tetraessigsäure-(5′.6′.5″.6″)* [1]) $C_{18}H_{14}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot$, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot$, N, N, N, N, $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$, $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$

Tetraäthylester $C_{26}H_{30}O_8N_4 = N_4C_{10}H_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraamino-benzol mit Ketipinsäurediäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat auf 50—60° (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 724). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 143°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird auf Wasserzusatz zuerst rot, dann gelb.

2. *[Dipyrazino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-benzol]-tetraessigsäure-(5′.6′.5″.6″)* [1]) $C_{18}H_{14}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CO_2H$, $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$, N, N, N, N, $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$, $CH_2 \cdot CO_2H$

Tetraäthylester $C_{26}H_{30}O_8N_4 = N_4C_{10}H_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung bei Anwendung von schwefelsaurem 1.2.3.4-Tetraamino-benzol (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 723). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Äther.

2. 5-Methyl-[dipyrazino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-benzol]-tetraessigsäure-(5′.6′.5″.6″) [1]) $C_{19}H_{16}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CO_2H$, $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$, CH_3, N, N, N, N, $CH_2 \cdot CO_2H$, $CH_2 \cdot CO_2H$

Tetraäthylester $C_{27}H_{32}O_8N_4 = N_4C_{11}H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung bei Anwendung von schwefelsaurem 2.3.4.5-Tetraamino-toluol (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] **25**, 724). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung 4′.4″-Dioxo-9-methyl-1.4.5.8-tetraaza-[dicyclopenteno-1′.2′:2.3; 1″.2″:6.7-phenanthren]-dicarbonsäure-(5′.3″)-diäthylester(?) (S. 579).

D. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4N_4$.

Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolidyl-(4)]-essigsäure $C_{10}H_{16}O_4N_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot HC \text{———} CH \cdot CH(CO_2H) \cdot HC \text{———} CH \cdot CH_3 \\ \quad HN \cdot NH \cdot CO \qquad\qquad OC \cdot NH \cdot NH \end{array}$$

Bis-[1-phenyl-3.4-dibrom-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolidyl-(4)]-essigsäure, Diantipyrylessigsäure-tetrabromid $C_{24}H_{24}O_4N_4Br_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot BrC \text{———} CBr \cdot CH(CO_2H) \cdot BrC \text{———} CBr \cdot CH_3 \\ \quad CH_3 \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \qquad OC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Aus Diantipyrylessigsäure (S. 576) und Brom in Eisessig (PELLIZZARI, *G.* **19**, 411; *A.* **255**, 244). — Gelbe Nadeln. F: 149° bis 151° (Zers.). Schwer löslich in Essigsäure. Wird von Wasser zersetzt.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4N_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_4O_4N_4$.

1. *3.5′-Dioxo-2.3.2′.5′-tetrahydro-[pyrazolo-3′.4′:4.5-pyridazin]-carbonsäure-(6)*[1] $C_6H_4O_4N_4$ = $\begin{array}{l} N{:}C(CO_2H)\cdot C \text{———} CO \\ HN \text{——} CO \text{——} C\cdot NH\cdot NH \end{array}$.

2.1′-Diphenyl-3.5′-dioxo-2.3.2′.5′-tetrahydro-[pyrazolo-3′.4′:4.5-pyridazin]-carbonsäure-(6) $C_{18}H_{12}O_4N_4$ = $\begin{array}{l} N{:}C(CO_2H)\cdot C \text{———} CO \\ C_6H_5\cdot N \text{——} CO \text{——} C\cdot NH\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5′-Benzolazo-1-phenyl-2′.6′-dioxy-[pyridino-3′.4′:3.4-pyrazolon-(5)] (S. 342) mit konz. Kalilauge (RUHEMANN, ORTON, *B.* **27**, 3454). — Nadeln (aus Eisessig). F: 245° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser. Wird durch Ferrichlorid violett gefärbt.

2. *2.6-Dioxo-tetrahydropurin-carbonsäure-(8), Xanthin-carbonsäure-(8)* $C_6H_4O_4N_4$, Formel I.

I. $\begin{array}{l} HN\text{—}CO \\ OC\quad C\text{—}NH \\ HN\text{—}C\text{——}N \end{array} \!\!> C\cdot CO_2H$ II. $\begin{array}{l} HN\text{—}CO \\ OC\quad C\text{—}NH \\ CH_3\cdot N\text{—}C\text{——}N \end{array} \!\!> C\cdot CO_2H$

3-Methyl-xanthin-carbonsäure-(8) $C_7H_6O_4N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von 1-Methyl-6-amino-5-oxalamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 484) mit 2 Mol Natronlauge und Erhitzen des Rückstandes auf 150—260° (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). Aus 3-Methyl-8-trichlormethyl-xanthin durch Lösen in kochendem Wasser (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser), die nach dem Trocknen im Exsiccator $1\frac{1}{2}$ H_2O enthalten (B. & Co.). Löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (B. & Co.). — Liefert beim Erhitzen auf 260° 3-Methyl-xanthin (B. & Co.).

Methylester $C_8H_8O_4N_4 = CH_3\cdot N_4C_5H_2O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 290—291° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). Schwer löslich in Alkohol.

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot N_4C_5H_2O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 304—305° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). Schwer löslich in Alkohol.

3.7-Dimethyl-xanthin-carbonsäure-(8), Theobromin-carbonsäure-(8) $C_8H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Verseifen der Ester mit warmer 2n-Kalilauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). — Nadeln. F: 345°. — **Kaliumsalz.** Nadeln. Löslich in 13 Tln. heißem Wasser.

$\begin{array}{l} HN\text{—}CO \\ OC\quad C\text{—}N(CH_3) \\ CH_3\cdot N\text{—}C\text{———}N \end{array} \!\!> C\cdot CO_2H$

Methylester $C_9H_{10}O_4N_4 = (CH_3)_2N_4C_5HO_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Trichlormethyl-theobromin durch Kochen mit Methanol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). — Nadeln (aus Methanol). F: 270°.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_4N_4 = (CH_3)_2N_4C_5HO_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Trichlormethyl-theobromin durch Kochen mit Äthylalkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 300°. Schwer löslich in Wasser und in Alkohol; löslich in ca. 500 Tln. siedendem Alkohol.

1.3.7-Trimethyl-xanthin-carbonsäure-(8), Kaffein-carbonsäure-(8) $C_9H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Trichlormethyl-kaffein beim Kochen mit Kaliumacetat- oder Natriumbutyrat-Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 153121; *C.* **1904** II, 625; *Frdl.* **7**, 674). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung des Amids in 50%iger Schwefelsäure (GOMBERG, *Am.* **17**, 414). — Nadeln von bitterem Geschmack. Schmilzt bei 225—226° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Übergang in Kaffein (G.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; löslich in kalten konzentrierten Mineralsäuren (G.). — Liefert beim Kochen mit Wasser oder mit verd. Säuren Kaffein (G.). — Salze: G. — $NaC_9H_9O_4N_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 165° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $KC_9H_9O_4N_4 + 2H_2O$. Wird bei 130° wasserfrei. — $Cu(C_9H_9O_4N_4)_2 + 4H_2O$. Hellgrüner, krystalliner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_9H_9O_4N_4$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_9H_9O_4N_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Wird bei 170° wasserfrei. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol. — $Ba(C_9H_9O_4N_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln.

$\begin{array}{l} CH_3\cdot N\text{—}CO \\ OC\quad C\text{—}N(CH_3) \\ CH_3\cdot N\text{—}C\text{———}N \end{array} \!\!> C\cdot CO_2H$

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4N_4 = (CH_3)_3N_4C_5O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Kaffein-carbonsäure-(8) mit Methyljodid in Alkohol auf 100° (GOMBERG, *Am.* **17**, 418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201,5° (unkorr.). Sublimierbar. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Kaffein, Kohlendioxyd und Methanol.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_3N_4C_5O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (GOMBERG, *Am.* **17**, 419). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. Sublimierbar.

Amid $C_9H_{11}O_3N_5 = (CH_3)_3N_4C_5O_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 8-Chlor- oder 8-Brom-kaffein mit Kaliumcyanid und ca. 80%igem Alkohol (GOMBERG, *Am.* **17**, 403). — Amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 360° (G.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (G.). — Wird durch Kochen mit Mineralsäuren in Kohlendioxyd, Ammoniak und Kaffein zerlegt (G.). Liefert beim Kochen mit 11%iger Natronlauge Kaffeidin-dicarbonsäure-(2.8) (Bd. XXV, S. 519) (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* **31**, 1138). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung des Amids in 50%iger Schwefelsäure erhält man Kaffein-carbonsäure-(8) (G.).

Nitril, 8-Cyan-kaffein $C_9H_9O_2N_5 = (CH_3)_3N_4C_5O_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxyd auf 180—200° (GOMBERG, *Am.* **17**, 405). — Prismen (aus Chloroform + Äther oder aus Alkohol). F: 151°. Sublimiert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, heißem Benzol und Methanol, unlöslich in Äther. — Wird durch Kochen mit Wasser langsam, in Gegenwart von Kaliumcyanid aber rasch in das Amid übergeführt.

2. [2.6-Dioxo-tetrahydropuryl-(8)]-essigsäure, Xanthin-essigsäure-(8) $C_7H_6O_4N_4$, Formel I.

```
     HN—CO                                HN—CO
I.   OC  C—NH                       II.   OC  C—NH
     |   ||    >C·CH2·CO2H                |   ||    >C·CH2·CO2H
     HN—C——N                              CH3·N—C——N
```

3-Methyl-xanthin-essigsäure-(8) $C_8H_8O_4N_4$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-6-amino-5-cyanacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 484) beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Nadeln mit 1 H_2O. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; löslich in Alkalilaugen.

Methylester $C_9H_{10}O_4N_4 = CH_3\cdot N_4C_5H_2O_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Suspension von 3-Methyl-xanthin-essigsäure-(8) mit Chlorwasserstoff (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

```
CH3·N—CO
    OC  C—NH
    |   ||    >C·CH2·CO2H
CH3·N—C——N
```

1.3-Dimethyl-xanthin-essigsäure-(8), Theophyllin-essigsäure-(8) $C_9H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-6-amino-5-cyanacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin durch Erhitzen mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Nadeln (aus wenig Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Alkalilaugen.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2N_4C_5HO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von Theophyllin-essigsäure-(8) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°.

3. β-[2.6-Dioxo-tetrahydropuryl-(8)]-propionsäure, Xanthin-[β-propionsäure]-(8) $C_8H_8O_4N_4$, Formel III.

```
      HN—CO                                     HN—CO
III.  OC  C—NH                           IV.  HN:C  C—NH
      |   ||    >C·CH2·CH2·CO2H                 |   ||    >C·CH2·CH2·CO2H
      HN—C——N                                   HN—C——N
```

β-[6-Oxo-2-imino-tetrahydropuryl-(8)]-propionsäure (β-[6-Oxy-2-amino-puryl-(8)]-propionsäure), Guanin-[β-propionsäure]-(8) $C_8H_9O_3N_5$, Formel IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen von 6-Amino-5-succinamino-4-oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 484) mit 2 Mol Natronlauge und Erhitzen des Rückstands auf 250—260° (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. In ammoniakalischer Lösung gibt Kupfersulfat einen blaugrünen Niederschlag.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N_5 = N_4C_5H_3O(:NH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension der Säure (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — $C_{10}H_{13}O_3N_5 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) von süßem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3-Methyl-xanthin-[β-propionsäure]-(8) $C_9H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man dampft 1-Methyl-6-amino-5-succinamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin mit 2 Mol Natronlauge ein und erhitzt den Rückstand auf 250—260° (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Krystalle mit 1 H_2O. Leicht löslich in heißem Wasser.

```
    HN—CO
    OC  C—NH\
     |  ||    >C·CH2·CH2·CO2H
CH3·N——C——N//
```

Äthylester $C_{11}H_{14}O_4N_4 = CH_3\cdot N_4C_5H_2O_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure in alkoh. Suspension durch Einleiten von Chlorwasserstoff (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. β.β-Bis-[3-oxo-pyrazolinyl-(4)]-propionsäure $C_9H_{10}O_4N_4$ =

```
OC——CH·CH(CH2·CO2H)·HC——CO
 |     |              |    |
HN·N:CH              HC:N·NH
```

β.β-Bis-[2-phenyl-3-oxo-pyrazolinyl-(4)]-propionsäure $C_{21}H_{18}O_4N_4$ =

```
     OC——CH·CH(CH2·CO2H)·HC——CO
      |     |              |    |
C6H5·N·N:CH              HC:N·N·C6H5
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester entsteht beim Kochen von Formylessigsäureäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 343) mit Toluol; man verseift den Ester durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr, durch Kochen mit verd. Natronlauge oder durch Behandeln mit verd. Essigsäure + Schwefelsäure auf dem Wasserbad (STOLZ, *B.* **28**, 632; WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 35; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 55117; *Frdl.* **2**, 128). — Krystalle (aus verd. Essigsäure).

Methylester $C_{22}H_{20}O_4N_4$ =

```
     OC——CH·CH(CH2·CO2·CH3)·HC——CO
      |     |                 |    |
C6H5·N·N:CH                 HC:N·N·C6H5
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von Formylessigsäuremethylester-phenylhydrazon mit Toluol (WISLICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 40). — Blättchen (aus Methanol). F: 183° bis 184°.

Äthylester $C_{23}H_{22}O_4N_4$ =

```
     OC——CH·CH(CH2·CO2·C2H5)·HC——CO
      |     |                  |    |
C6H5·N·N:CH                  HC:N·N·C6H5
```

bezw. desmotrope Formen. *B.* s. o. bei der freien Säure. — Blättchen (aus Methanol oder Essigester). F: 173—174° (STOLZ, *B.* **28**, 632; WILSICENUS, BINDEMANN, *A.* **316**, 35). Schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen (St.). — Liefert in alkal. Lösung bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid 4-Benzolazo-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 311) (St.). — $2C_{23}H_{22}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (St.).

5. Bis-[5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure $C_{10}H_{12}O_4N_4$ =

```
CH3·C=====C·CH(CO2H)·C=====C·CH3
    |     |          |      |
   HN·NH·CO         OC·NH·NH
```

Bis-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-essigsäure, Diantipyryl-essigsäure $C_{24}H_{24}O_4N_4$ =

```
CH3·C========C·CH(CO2H)·C========C·CH3
    |        |           |        |
CH3·N·N(C6H5)·CO        OC·N(C6H5)·N·CH3
```

bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N_3$ (s. bei 5-[1-Phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-dialursäure, S. 555) mit Salzsäure (PELLIZZARI, *G.* **19**, 408; *A.* **255**, 241). — Prismen (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen auf 240—250° erhält man 4.4′-Methylen-di-antipyrin. Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig Diantipyrylessigsäure-tetrabromid (S. 573). Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure 4-Nitro-antipyrin (Bd. XXIV, S. 55). — $C_{24}H_{24}O_4N_4 + 2HCl + 2H_2O$. Nadeln. Verliert bei mehrmaligem Umkrystallisieren sämtlichen Chlorwasserstoff. — $C_{24}H_{24}O_4N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{24}H_{23}O_4N_4)_2$. Zerfließliche Krystalle. — $2C_{24}H_{24}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraunes Pulver.

Anilid $C_{30}H_{29}O_3N_5$ =

```
CH3·C========C·CH(CO·NH·C6H5)·C========C·CH3
    |        |                 |        |
CH3·N·N(C6H5)·CO              OC·N(C6H5)·N·CH3
```

bezw. desmotrope Form (vgl. Diantipyryl). *B.* Bei längerem Kochen von Diantipyrylessigsäure mit Anilin (PELLIZZARI, *G.* **19**, 412; *A.* **255**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in kalter Kalilauge.

2. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

6.2'.6'(oder 5.2'.6')-Trioxo-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin]-carbonsäure-(5 oder 6)[1] $C_7H_4O_5N_4$, Formel I oder II (R=H).

I. $HO_2C\cdot C{=}N{-}C{-}CO{-}N\cdot R$; $OC{-}NH{-}C{-}N(R){-}CO$ II. $OC{-}NH{-}C{-}CO{-}N\cdot R$; $HO_2C\cdot C{=}N{-}C{-}N(R){-}CO$

1'.3'-Dimethyl-6.2'.6' (oder 5.2'.6')-trioxo-hexahydro-[pyrimidino-4'.5':2.3-pyrazin]-carbonsäure-(5 oder 6) („Dimethyl-trioxy-azinpurincarbonsäure") $C_9H_8O_5N_4$, Formel I oder II (R = CH_3), bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Mesoxalsäure in siedender wäßriger Lösung (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3963). — Nadeln (aus Wasser). Rhomboeder (aus Methanol). F: 240—241° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser im Verhältnis 1:236, in Wasser von 20° 1:862; löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Schmeckt bitter, adstringierend.

Ureid $C_{10}H_{10}O_5N_6$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Alloxan in heißem Wasser (SACHS, MEYERHEIM, *B.* **41**, 3964). — Prismen (aus Wasser oder Ameisensäure). F: oberhalb 350°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, Pyridin und Isoamylalkohol, fast unlöslich in Alkohol und Essigester. Die wäßr. Lösung ist gelb und zeigt grüne Fluorescenz.

III. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C{=}N{-}C{-}CO{-}N\cdot CH_3$; $OC{-}NH{-}C{-}N(CH_3){-}CO$ IV. $OC{-}NH{-}C{-}CO{-}N\cdot CH_3$; $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C{=}N{-}C{-}N(CH_3){-}CO$

3. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6N_4$.

2.2'-Dioxo-hexahydro-[imidazolo-4'.5':4.5-imidazol]-dicarbonsäure-(4.5)[1], **α.α';α.α'-Diureylen-bernsteinsäure, Acetylendiurein-dicarbonsäure-(7.8)** (Glykolurildicarbonsäure), „Diureinbernsteinsäure" $C_6H_6O_6N_4 = OC\langle\begin{matrix}NH{-}C(CO_2H){-}NH\\NH{-}C(CO_2H){-}NH\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Aus ihrem Diäthylester (s. u.) beim Behandeln mit Natronlauge (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 131) oder beim Versetzen in heißer wäßriger Lösung mit festem Ammoniumcarbonat und längerem Kochen (GEISENHEIMER, A., *A.* **306**, 60). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 183—184° (GEI., A., *A.* **306**, 62). Schwer löslich in Eisessig (GEI., A.). — $(NH_4)_2C_6H_4O_6N_4 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (GEI., A.). — $Na_2C_6H_4O_6N_4$ (A., GEL.). — $Ag_2C_6H_4O_6N_4$. Krystalliner Niederschlag (GEI., A.).

Dimethylester $C_8H_{10}O_6N_4 = OC\langle\begin{matrix}NH{-}C(CO_2\cdot CH_3){-}NH\\NH{-}C(CO_2\cdot CH_3){-}NH\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von Dioxobernsteinsäure-dimethylester mit chlorwasserstoffhaltiger, methylalkoholischer Harnstoff-Lösung (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, *A.* **306**, 68). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 280°.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6N_4 = OC\langle\begin{matrix}NH{-}C(CO_2\cdot C_2H_5){-}NH\\NH{-}C(CO_2\cdot C_2H_5){-}NH\end{matrix}\rangle CO$. *B.* Aus Dioxobernsteinsäure-diäthylester durch Behandeln mit Harnstoff in alkoh. Lösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, *A.* **306**, 42; vgl. A., GELDERMANN, *A.* **261**, 131). Beim Erhitzen von 4.5-Dioxy-imidazolidon-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (Bd. XXV, S. 284) mit Harnstoff und chlorwasserstoffhaltigem Alkohol im Rohr auf 100° (GEI., A., *A.* **306**, 47). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 240° gelb und zersetzt sich

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

bei 268—269° (GEI., A., *A.* **306**, 60). Löslich in 30 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Eisessig (GEI., A., *A.* **306**, 60).

1 - Methyl - acetylendiurein - dicarbonsäure - (7.8) - diäthylester $C_{11}H_{16}O_6N_4$ = $OC\langle^{NH—C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)}_{NH—C(CO_2\cdot C_2H_5)——NH}\rangle CO$. *B.* Aus 4.5 - Diäthoxy - imidazolidon - (2) - dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester in chlorwasserstoffhaltiger, alkoholischer Lösung und N-Methylharnstoff bei mehrmaligem Eindampfen oder beim Erhitzen im Rohr auf 100° (GEISENHEIMER, ANSCHÜTZ, *A.* **306**, 68). — Nadeln (aus Wasser). F: 248—249° (Zers.).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4N_4$.

1. 5.5'-Dioxo-dipyrazolinyl-(4.4')-dicarbonsäure-(3.3') $C_8H_6O_6N_4$ =
$HO_2C\cdot C——CH—HC——C\cdot CO_2H$
$N\cdot NH\cdot CO \quad OC\cdot NH\cdot N$

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-dipyrazolinyl-(4.4')-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester, „Bis-phenylpyrazoloncarbonsäureäthylester" $C_{24}H_{22}O_6N_4$ =
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C——CH—HC——C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \quad OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt Chlorfumarsäureester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsprodukt mit Äther, filtriert, dunstet das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand auf 170° (RUHEMANN, *Soc.* **69**, 1396). — Nadeln (aus Eisessig). F: 272° (Zers.). Löslich in Kalilauge und Ammoniak mit gelber Farbe.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_6N_4$.

1. *3.3'-Äthylen-bis-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)]* $C_{10}H_{10}O_6N_4$ =
$HO_2C\cdot HC——C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C——CH\cdot CO_2H$
$OC\cdot NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot CO$

3.3'-Äthylen-bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester]
$C_{26}H_{26}O_6N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC——C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C——CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus symm. Succinyldimalonsäure-tetraäthylester (Bd. III, S. 866) und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, *B.* **42**, 1322). — F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther; unverändert löslich in Natronlauge. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett.

2. *5.5'-Dioxo-dipyrazolinyl-(4.4')-diessigsäure-(4.4')* $C_{10}H_{10}O_6N_4$ =
$OC——C(CH_2\cdot CO_2H)—(HO_2C\cdot CH_2)C——CO$
$HN\cdot N:CH \quad HC:N\cdot NH$ bezw. desmotrope Formen.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dioxo-dipyrazolinyl-(4.4')-diessigsäure-(4.4'), „Bis-phenylpyrazolonessigsäure" $C_{22}H_{18}O_6N_4$ =
$OC——C(CH_2\cdot CO_2H)—(HO_2C\cdot CH_2)C——CO$
$C_6H_5\cdot N\cdot N:CH \quad HC:N\cdot N\cdot C_6H_5$.
Zur Konstitution vgl. SONN, *A.* **518** [1935], 293. — *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(4) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer wäßriger Lösung (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363**, 356). — Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 181° bis 182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch wenig Bichromat himbeerrot. — $Ag_2C_{22}H_{16}O_6N_4$. Gelbliches Pulver.

3. 3.3'-Trimethylen-bis-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)] $C_{11}H_{12}O_6N_4$ =
$HO_2C\cdot HC——C\cdot [CH_2]_3\cdot C——CH\cdot CO_2H$
$OC\cdot NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot CO$

3.3'-Trimethylen-bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester]
$C_{27}H_{28}O_6N_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC——C\cdot [CH_2]_3\cdot C——CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Glutaryldimalonsäure-tetraäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, *B.* **42**, 1322). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 118°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_6N_4$.

1. *2.2'-Dioxo-6.6'-dimethyl-1.2.3.4.1'.2'.3'.4'-oktahydro-dipyrimidyl-(4.4')-dicarbonsäure-(5.5')* („Acetylendiuraminocrotonsäure")
$C_{12}H_{14}O_6N_4 = OC<\begin{smallmatrix}NH-CH\\NH\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H \quad HO_2C\cdot C<\begin{smallmatrix}CH-NH\\C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_6N_4 =$
$OC<\begin{smallmatrix}NH-CH\\NH\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \quad C_2H_5\cdot O_2C\cdot C<\begin{smallmatrix}CH-NH\\C(CH_3)\cdot NH\end{smallmatrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Acetessigester mit Glyoxal und Harnstoff in absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 I, 394). — Tafeln. Monoklin prismatisch (RIVA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 590). F: 139°. Sehr leicht löslich.

2. *3.3'-Tetramethylen-bis-[pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)]* $C_{12}H_{14}O_6N_4 =$
$HO_2C\cdot HC—C\cdot[CH_2]_4\cdot C—CH\cdot CO_2H$
$OC\cdot NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot CO$.

3.3'-Tetramethylen-bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester]
$C_{28}H_{30}O_6N_4 = \begin{smallmatrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC—C\cdot[CH_2]_4\cdot C—CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Adipinyldimalonsäure-tetraäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig unter Kühlung (SCHEIBER, *B.* 42, 1323). — F: 124°.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6N_4$.

5'.5''-Dioxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;4''.3'':3.4-benzol]-dicarbonsäure-(5.6)[1] $C_{10}H_6O_6N_4$, Formel I.

I. HO_2C CO_2H / HN—⟨⟩—NH / NH·CO CO·NH

II. $R\cdot O_2C$ $CO_2\cdot R$ / HN—⟨⟩—NH / $C_6H_5\cdot N\cdot CO$ $CO\cdot N\cdot C_6H_5$

1'.1''-Diphenyl-5'.5''-dioxo-2'.5'.2''.5''-tetrahydro-[dipyrazolo-3'.4':1.2;4''.3'':3.4-benzol]-dicarbonsäure-(5.6)[1] $C_{22}H_{14}O_6N_4$, Formel II (R = H). *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Dioxypyromellitsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (NEF, *A.* 258, 277). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Alkalilauge mit tiefer Purpurfarbe. Die Lösung oxydiert sich rasch an der Luft. — Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid erhält man die Verbindung $C_{36}H_{20}O_7N_4$ (Syst. No. 4698) der nebenstehenden Formel.

[Formel: OC–O–CO (Anhydridring) über Benzolkern; $C_6H_5\cdot CO\cdot N$— —$N\cdot CO\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot N—CO$ $CO—N\cdot C_6H_5$]

Diäthylester $C_{26}H_{22}O_6N_4$, Formel II ($R = C_2H_5$). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Dioxypyromellitsäure-tetraäthylester mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° (NEF, *Am.* 11, 8). — Gelbe Flocken (aus Äther). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol; löslich in Alkalilaugen mit roter Farbe und gelber Fluorescenz. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrot.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6N_4$.

4'.4''-Dioxo-9-methyl-1.4.5.8-tetraaza-[dicyclopenteno-1'.2':2.3;1''.2'':6.7-phenanthren]-dicarbonsäure-(5'.3'')(?)[1] $C_{19}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $HO_2C\cdot HC—CO$, CH_2; N, N; $CH_3\cdot$; N, N; CH_2; $HO_2C\cdot HC—CO$ (?)]

Diäthylester $C_{23}H_{20}O_6N_4 = C_{17}H_{10}O_2N_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 5-Methyl-[dipyrazino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-benzol]-tetraessigsäure-(5'.6'.5''.6'')-tetraäthylester und Ansäuern der wäßr. Lösung des hierbei erhaltenen Salzes mit verd. Schwefelsäure (THOMAS-MAMERT, STRIEBEL, *Bl.* [3] 25, 725). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3N_4S$.

Tetrazol-sulfonsäure-(5) $CH_2O_3N_4S$ = $\begin{matrix} HO_3S\cdot C{=\!=}N \\ HN\cdot N{:}N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Oxydation von 5-Mercapto-tetrazol mit $2^1/_2$%iger Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung (Freund, Paradies, *B.* **34**, 3119). — Sehr zerfließliche Nadeln. — Das Kaliumsalz gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wenig 5-Oxy-tetrazol. — $Ag_2CO_3N_4S$. — Bariumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Wasser; löslich in Salzsäure.

1-Phenyl-tetrazol-sulfonsäure-(5) $C_7H_6O_3N_4S$ = $\begin{matrix} HO_3S\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot N\cdot N{:}N \end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben 1-Phenyl-tetrazolon-(5) bei der Oxydation von 1-Phenyl-tetrazolthion-(5) mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung unter Kühlung (Freund, Hempel, *B.* **28**, 80). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht 1-Phenyl-tetrazolon-(5). — $KC_7H_5O_3N_4S$. Krystalle (aus Alkohol). F: 242°.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3N_4S$.

5-[3-Sulfo-phenyl]-tetrazol $C_7H_6O_3N_4S$ = $\begin{matrix} HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

Anhydro-[2.3-diphenyl-5-(3-sulfo-phenyl)-tetrazoliumhydroxyd] $C_{19}H_{14}O_3N_4S$ = $\begin{matrix} \overset{-}{O}\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C{-\!-\!-}N \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot \underset{+}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von N.N'-Diphenyl-formazyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XVI, S. 32) mit Amylnitrit und alkoh. Salzsäure (Fichter, Schiess, *B.* **33**, 750). — Tafeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 250°. Wird von Alkalien unter Rotfärbung zersetzt. Ist beständig gegen Säuren.

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3N_4S$.

Fluorindin-sulfonsäure-(2) $C_{18}H_{12}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Hydrochlorids der Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit salzsaurem 2.3-Diamino-phenazin und Wasser im Rohr auf 150—160° (Ullmann, Mauthner, *B.* **36**, 4034). — Blaue Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Löslich in wäßr. Ammoniak mit roter Farbe, die in dünner Schicht violett erscheint. Löst sich in alkoholisch-wäßriger Alkalilauge mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

(Formel: H, N, N, N, N, H, $\cdot SO_3H$)

B. Disulfonsäuren.

3.3'-Dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-disulfonsäure-(5.5') $C_8H_{10}O_6N_4S_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C{-\!-\!-\!-}C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ N\cdot NH\cdot C\cdot SO_3H \quad HO_3S\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

Dianhydro-[1.1'-diphenyl-5.5'-disulfo-3.3'-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4')-bis-hydroxymethylat-(2.2')], „Bis-thiopyrin-trioxyd" $C_{22}H_{22}O_6N_4S_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{-\!-}C{-\!-\!-\!-}C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \underset{+}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot SO_2\cdot O \quad \bar{O}\cdot SO_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot \underset{+}{N}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßrige oder essigsaure Lösung von „Bisthiopyrin" (S. 488) (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 83). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Essigsäure.

C. Oxo-sulfonsäuren.

Anhydro-{1-phenyl-5-sulfo-2.3-dimethyl-4-[1-phenyl-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrazolinyl-(4)]-pyrazoliumhydroxyd}, („Antithiopyrintrioxyd") $C_{22}H_{22}O_4N_4S$ =

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=\!=}C{-\!-\!-}C{-\!-\!-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot \overset{|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}O \quad \bar{O}\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{\underset{+}{N}}\cdot CH_3 \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 1.1'-Diphenyl-5'-chlor-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4')-jodmethylat-(2') (S. 435) mit Kaliumsulfit in wäßr. Lösung im Rohr auf 130° (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 68). — Krystalle mit 4 H_2O.

1.3.7-Trimethyl-xanthin-sulfonsäure-(8), Kaffein-sulfonsäure-(8) $C_8H_{10}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 8-Chlorkaffein, S. 474.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N{-\!-}CO \\ OC \quad C{-\!-}N(CH_3) \\ CH_3\cdot N{-\!-}C{-\!-\!-}N \end{array}\!\!>C\cdot SO_3H$$

D. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

Oxy-oxo-sulfonsäure $C_{22}H_{10}O_9N_4S$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.5.3'.4'-Tetraamino-diphenyl-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 771) und krokonsaurem Kalium in heißer saurer Lösung (ZEHRA, *B.* **23**, 3463). — Schwarze, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in verd. Alkalilaugen.

$$OC\!<\!\begin{array}{l} C(OH)\cdot C{-}N \\ C(OH)\cdot C{-}N \end{array}\!\!>C_6H_3{-}C_6H_2(SO_3H)\!<\!\begin{array}{l} N{-}C{-}C(OH) \\ N{-}C{-}C(OH) \end{array}\!\!>CO\ (?)$$

VI. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+1}N_5$.

5-Amino-tetrazol („Aminotetrazotsäure") CH_3N_5 = $\begin{array}{l} H_2N\cdot C{=\!=}N \\ \quad HN\cdot N:N \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2N\cdot C{-\!-}N \\ \quad N\cdot NH\cdot N \end{array}$ ist desmotrop mit Tetrazolonimid, S. 403.

1-Benzyl-5-benzylnitrosamino-tetrazol $C_{15}H_{14}ON_6$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C{=\!=}N \\ \quad C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 404.

2. Monoamine $C_nH_{2n-3}N_5$.

2-Amino-1.6-dihydro-purin (Desoxyguanin) $C_5H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Imino-1.2.3.6-tetrahydro-purin, S. 411

$$\begin{array}{l} \quad HN{-\!-}CH_2 \\ H_2N\cdot C \quad C{-\!-}NH \\ \quad N{-\!-}C{-\!-}N \end{array}\!\!>CH$$

3. Monoamine $C_nH_{2n-5}N_5$.

1. Amine $C_5H_5N_5$.

1. *2-Amino-purin (Isoadenin)* $C_5H_5N_5$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Imino-2.3-dihydro-purin, S. 414.

$$I.\ \begin{array}{l} \quad N{=}CH \\ H_2N\cdot C \quad C{-\!-}NH \\ \quad N{-\!-}C{-\!-}N \end{array}\!\!>CH \qquad II.\ \begin{array}{l} \quad N{=}C\cdot NH_2 \\ HC \quad C{-\!-}NH \\ \quad N{-\!-}C{-\!-}N \end{array}\!\!>CH$$

2. *6-Amino-purin, Adenin* $C_5H_5N_5$, Formel II, ist desmotrop mit 6-Imino-1.6-dihydro-purin, S. 420.

3. *8-Amino-purin* $C_5H_5N_5$, Formel I.

7-Methyl-8-amino-purin $C_6H_7N_5$, Formel II, ist desmotrop mit 7-Methyl-8-imino-8.9-dihydro-purin, S. 430.

I. N=CH, HC C—NH, N—C—N ≫ C·NH₂ — II. N=CH, HC C—N(CH₃), N—C—N ≫ C·NH₂

2. **2-Amino-6-methyl-purin** $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Imino-6-methyl-2.3-dihydro-purin, S. 434.

N=C·CH₃, H₂N·C C—NH, N—C—N ≫ CH

4. Monoamine $C_nH_{2n-7}N_5$.

5-[4-Amino-phenyl]-tetrazol $C_7H_7N_5$ = $H_2N·C_6H_4·C$——N, N·NH·N.

2-Phenyl-5-[4-amino-phenyl]-tetrazol $C_{13}H_{11}N_5$ = $H_2N·C_6H_4·C$——N, N·N(C_6H_5)·N. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazol (S. 365) mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure (WEDEKIND, *B.* 31, 946). — Prismen (aus Äther). F: 156°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Eisessig, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, warmem Benzol und warmem Äther. — Wird von Kaliumpermanganat in warmer verdünnter Salpetersäure zu 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) (S. 560) oxydiert. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure und Verkochen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung 2-Phenyl-5-[4-oxy-phenyl]-tetrazol. — $C_{13}H_{11}N_5 + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser). F: 224—225°.

5. Monoamine $C_nH_{2n-13}N_5$.

6-Amino-2-phenyl-purin, 2-Phenyl-adenin $C_{11}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Imino-2-phenyl-1.6-dihydro-purin, S. 437.

N=C·NH₂, C₆H₅·C C—NH, N—C—N ≫ CH

6. Monoamine $C_nH_{2n-23}N_5$.

2 (bezw. 3)-Amino-fluorindin $C_{18}H_{13}N_5$, Formel III bezw. IV.

III. (Fluorindin-Gerüst mit NH, N, N, NH; ·NH₂) — IV. (Fluorindin-Gerüst mit NH, N, N, NH; ·NH₂)

5.12-Diphenyl-3-anilino-fluorindin $C_{36}H_{25}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim gelinden Kochen von 5.12-Diphenyl-3-chlor-fluorindin mit Anilin und Anilinhydrochlorid (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* 34, 1222). — Dunkelblaue, grünglänzende Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Die violettblauen Lösungen in Benzol, Äther und Alkohol fluorescieren intensiv feuerrot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und purpurroter Fluorescenz. — $C_{36}H_{25}N_5 + HCl$. Bronzefarbene Blätter. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol mit grüner Farbe.

(Formel: C₆H₅, N, N, N, N, ·NH·C₆H₅, C₆H₅)

5.12-Bis-[4-chlor-phenyl]-10-chlor-2-[4-chlor-anilino]-fluorindin $C_{36}H_{21}N_5Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus salzsaurem 5.4'-Dichlor-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 26) beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° (WILBERG, *B.* 35, 956, 958). — Bronzegrünglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol mit starker rhodaminähnlicher Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — $C_{36}H_{21}N_5Cl_4 + 2HCl$. Dunkle, violettrotglänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe, sehr schwer in Wasser.

(Formel: C₆H₄Cl, Cl·, N, N, N, N, ·NH·C₆H₄Cl, C₆H₄Cl)

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n-4}N_6$.

1. Diamine $C_5H_6N_6$.

1. *2.6-Diamino-purin* $C_5H_6N_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Diimino-tetrahydropurin, S. 453.

N=C·NH₂; H₂N·C C—NH>CH; N—C—N

2. *6.8-Diamino-purin* $C_5H_6N_6$, Formel I.

I. N=C·NH₂; HC C—N>C·NH₂; N—C—NH

II. N=C·NH₂; ClC C—N>C·NH₂; N—C—N(C₆H₅)

9-Phenyl-2-chlor-6.8-diamino-purin $C_{11}H_9N_6Cl$, Formel II, ist desmotrop mit 9-Phenyl-2-chlor-6.8-diimino-tetrahydropurin, S. 481.

2. 5.5′-Diamino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′) $C_8H_{12}N_6$ =

CH₃·C——C————C——C·CH₃
N·NH·C·NH₂ H₂N·C·NH·N.

1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylamino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′) $C_{22}H_{24}N_6$ =
CH₃·C——C————C——C·CH₃
N·N(C₆H₅)·C·NH·CH₃ CH₃·NH·C·N(C₆H₅)·N
ist desmotrop mit 1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylimino-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′), S. 485.

1.1′-Diphenyl-5.5′-dianilino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′) $C_{32}H_{28}N_6$ =
CH₃·C——C————C——C·CH₃
N·N(C₆H₅)·C·NH·C₆H₅ C₆H₅·NH·C·N(C₆H₅)·N
ist desmotrop mit 1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-phenylimino-3.3′-dimethyl-dipyrazolinyl-(4.4′), S. 485.

1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylanilino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′), „Pseudobisanilopyrin“ $C_{34}H_{32}N_6$ =
CH₃·C——C————C——C·CH₃
N·N(C₆H₅)·C·N(CH₃)·C₆H₅ C₆H₅·N(CH₃)·C·N(C₆H₅)·N
. *B.* Beim Erhitzen von Pseudobisanilopyrin-bis-jodmethylat (s. u.) im Vakuum (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 86). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung reagiert neutral. Leicht löslich in Säuren. — Geht beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr wieder in Pseudobisanilopyrin-bis-jodmethylat über.

1.1′-Diphenyl-5.5′-bis-methylanilino-3.3′-dimethyl-dipyrazolyl-(4.4′)-bis-hydroxymethylat-(2.2′) $C_{36}H_{40}O_2N_6$ =
CH₃·C——C————C——C·CH₃
(HO)(CH₃)N·N(C₆H₅)·C·N(CH₃)·C₆H₅ C₆H₅·N(CH₃)·C·N(C₆H₅)·N(CH₃)·OH
bezw. desmotrope Formen. — Dijodid, Pseudobisanilopyrin-bis-jodmethylat, Bisanilopyrin-bis-pseudojodmethylat $C_{36}H_{38}N_6I_2$. *B.* Aus „Bisanilopyrin“ (S. 487) und Methyljodid (Michaelis, Rademacher, Schmiedekampf, *A.* **354**, 86). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 120° (Zers.).

2. Diamine $C_nH_{2n-8}N_6$.

1. **α.β-Diamino-α.β-di-[pyrimidyl-(4)]-äthan, α.α′-Di-[pyrimidyl-(4)]-äthylendiamin** $C_{10}H_{12}N_6$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von Dipyrimidylglyoximperoxyd der Formel IV (Syst. No. 4719) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1571). — Plättchen (aus Benzol). Sintert bei ca. 132°. Schmilzt bei 142—145° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, löslich in heißem Essigester, schwer löslich in Äther. — $C_{10}H_{12}N_6 + 4HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $C_{10}H_{12}N_6 + 4HI$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Jodwasserstoffsäure.

III. C₄H₃N₂·CH(NH₂)·CH(NH₂)·C₄H₃N₂

IV. C₄H₃N₂·C——C·C₄H₃N₂; N·O·N:O

Diacetylderivat $C_{14}H_{16}O_2N_6 = N_2C_4H_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_4H_3N_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem α.α'-Di-[pyrimidyl-(4)]-äthylendiamin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1572). — Nadeln (aus Wasser). F: 255°.

2. α.β-Diamino-α.β-bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-äthan, α.α'-Bis-[2 (oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-äthylendiamin $C_{12}H_{16}N_6$, Formel I oder II. *B.* Bei der Reduktion von Bis-[2(oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-

I. $C_4HN_2(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_4HN_2(CH_3)$ II. $C_4HN_2(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_4HN_2(CH_3)$

glyoximperoxyd (Formel III oder IV; Syst. No. 4719) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1574). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°

III. IV. [Strukturformeln: C—C mit N·O·N:O, Methylpyrimidyl-Reste]

(Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Erwärmen orangerot.

3. Diamine $C_nH_{2n-14}N_6$.

1. 3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{14}H_{14}N_6 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{NH \cdot NH}_{N\text{———}N}{>}C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Neben 2.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4608) beim Kochen von 3-Amino-thiobenzamid mit Hydrazinhydrat in Alkohol (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3936). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 179° und 190°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser und Benzol. — Liefert durch Oxydation mit Salpetersäure 3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin.

2. 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_{16}H_{18}N_6 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C{<}^{NH \cdot NH}_{N\text{———}N}{>}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Neben 2.5-Bis-[4-amino-benzyl]-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4608) beim Kochen von 4-Amino-phenylthioessigsäure-amid mit Hydrazinhydrat in Alkohol (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3939). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung entsteht 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2.4.5-tetrazin.

4. Diamine $C_nH_{2n-16}N_6$.

1. 6.6'-Diamino-[di-indiazen-spiran-(3.3')] $C_{13}H_{10}N_6$, Formel V.

V. VI. [Strukturformeln: Spiro-Verbindungen mit H_2N- bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot NH$-Gruppen, C mit N=N-Ringen]

6.6'-Bis-acetamino-[di-indiazen-spiran-(3.3')], 4.4'-Bis-acetamino-2.α; 2'.α-bisazo-diphenylmethan $C_{17}H_{14}O_2N_6$, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von 2.2'-Diamino-4.4'-bis-acetamino-diphenylmethan Bd. XIII, S. 341) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei 5—10° und Stehenlassen des Reaktionsprodukts bei 0° (DUVAL, *C. r.* **146**, 1408; *Bl.* [4] **7**, 861). — Orangerote Nadeln (aus Pyridin). Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in Pyridin und Eisessig, unlöslich in Äther und Chloroform.

2. Diamine $C_{14}H_{12}N_6$.

1. ***3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{14}H_{12}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 584) mit Salpetersäure unter Kühlung (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3937). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol). F: 266—267°. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, schwer in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{12}N_6 + 2HNO_3 + 3H_2O$. Rote oder rotviolette Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4.5-tetrazin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3937). — Violette Nadeln (aus Phenol). F: 295°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter in Phenol.

2. ***5.5′-Diamino-dibenzimidazyl-(2.2′)*** $C_{14}H_{12}N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2.4.2′.4′-Tetranitro-oxanilid (Bd. XII, S. 755) mit Zinn und verd. Salzsäure (GALLINEK, D. R. P. 74058; *Frdl.* **3**, 35). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Amylalkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich schwer löslich in heißem Amylalkohol, schwer in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die Lösungen der Base, besonders die amylalkoholische, sowie die gelben Lösungen der Salze fluorescieren grün.

3. Diamine $C_{16}H_{16}N_6$.

1. ***3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2.4.5-tetrazin*** $C_{16}H_{16}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (S. 584) mit Eisenchlorid-Lösung (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3939). — Rote Blätter (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in verd. Säuren.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2.4.5-tetrazin mit Essigsäureanhydrid (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* **35**, 3939). — Violette Nadeln (aus Essigsäure). F: 205°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Wasser.

2. ***6.6′-Diamino-4.4′-dimethyl-dibenzimidazyl-(2.2′)*** $C_{16}H_{16}N_6$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Reduktion von Oxalsäure-bis-[4.6-dinitro-2-methyl-anilid] (Bd. XII, S. 851) mit Zinn und 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (GALLINEK, D. R. P. 74058; *Frdl.* **3**, 36). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol.

5. Diamine $C_nH_{2n-22}N_6$.

2.9 (bezw. 3.10)-Diamino-fluorindin $C_{18}H_{14}N_6$, Formel I bezw. II.

5.12-Diphenyl-3.10-dianilino-fluorindin $C_{42}H_{30}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Kochen von 5.12-Diphenyl-3.10-dichlor-fluorindin mit Anilin und Anilinhydrochlorid (KEHRMANN, GUGGENHEIM, *B.* **34**, 1221). — Dunkelblaue Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Löslich in Äther mit violettblauer Farbe und roter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ultramarinblau und fluoresciert rot. — $C_{42}H_{30}N_6 + HCl$. Bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol mit grüner Farbe.

C. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$.

Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_5H_4ON_4$.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-purins* $C_5H_4ON_4$ (S. 414).

8-Chlor-6-amino-2-äthoxy-purin $C_7H_8ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Chlor-2-äthoxy-6-imino-dihydropurin, S. 546.

6-Amino-2-mercapto-purin $C_5H_5N_5S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Imino-2-thion-tetrahydropurin, S. 477.

2. *Aminoderivate des 6-Oxy-purins* $C_5H_4ON_4$ (S. 416).

2-Amino-6-oxy-purin (Guanin) $C_5H_5ON_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-imino-tetrahydropurin, S. 449.

2.8-Diamino-6-oxy-purin, 2.8-Diamino-hypoxanthin $C_5H_6ON_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.8-diimino-hexahydropurin, S. 524.

3. *Aminoderivate des 8-Oxy-purins* $C_5H_4ON_4$ (S. 429).

6-Chlor-2-amino-8-oxy-purin $C_5H_4ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Chlor-8-oxo-2-imino-tetrahydropurin, S. 478.

2.6-Diamino-8-oxy-purin $C_5H_6ON_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Oxo-2.6-diimino-hexahydropurin, S. 524.

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_4$.

1. Aminoderivat des 5-[4-Oxy-phenyl]-tetrazols $C_7H_6ON_4$ (S. 395).

5-[3-Amino-4-methoxy-phenyl]-tetrazol („Amidoanisenyltetrazotsäure")
$C_8H_9ON_5 = \begin{array}{l}(CH_3\cdot O)(H_2N)C_6H_3\cdot C{=\!=}N \\ \quad HN\cdot N:N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}(CH_3\cdot O)(H_2N)C_6H_3\cdot C{-\!-}N \\ \quad N\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Nitroanisenyltetrazotsäure (S. 396) bei Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,17) (Lossen, Colman, *A.* **298**, 115). — Bräunliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 223°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — $C_8H_9ON_5+HCl+H_2O$. Nadeln. — $KC_8H_8ON_5+H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther).

2. Aminoderivat des 6′-Oxy-5.6-dimethyl-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazins] $C_8H_8ON_4$.

2′-Amino-6′-oxy-5.6-dimethyl-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin] [1]) („Amino-oxy-dimethyl-azinpurin") $C_8H_9ON_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6′-Oxo-2′-imino-5.6-dimethyl-tetrahydro-[pyrimidino-4′.5′:2.3-pyrazin], S. 494.

c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_4$.

7 (oder 9)-Benzyl-2-amino-6-oxy-8-phenyl-purin $C_{18}H_{15}ON_5$, Formel I oder II, ist desmotrop mit 7(oder 9)-Benzyl-6-oxo-2-imino-8-phenyl-tetrahydropurin, S. 499.



[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

1. *Aminoderivat des 2.6-Dioxy-purins* (S. 447).

7-Methyl-8-amino-2.6-dioxy-purin, 8-Amino-heteroxanthin $C_6H_7O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Methyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin, S. 526.

```
     N=C·OH
HO·C  C—N(CH3)
   ‖  ‖       >C·NH2
   N—C——————N
```

2. *Aminoderivate des 2.8-Dioxy-purins* (S. 477).

6-Amino-2.8-dioxy-purin $C_5H_5O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.8-Dioxo-6-imino-hexahydropurin, S. 524.

```
     N=C·NH2
HO·C  C—NH
   ‖  ‖    >C·OH
   N—C——N
```

9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxy-purin $C_{11}H_9O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9-Phenyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin, S. 533.

```
     N=C·NH2
HO·C  C————N
   ‖  ‖       >C·OH
   N—C—N(C6H5)
```

3. *Aminoderivat des 6.8-Dioxy-purins* (S. 479).

2-Amino-6.8-dioxy-purin $C_5H_5O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6.8-Dioxo-2-imino-hexahydropurin, S. 523.

```
      N=C·OH
H2N·C  C—NH
    ‖  ‖    >C·OH
    N—C——N
```

D. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_4$.

3-Amino-6-oximino-1.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin $C_2H_4ON_6$ = HO·N:C<NH·N / N=N>C·NH_2 ist desmotrop mit 3-Imino-6-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin, S. 441.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_4$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_5H_4ON_4$.

1. *Aminoderivat des 2-Oxo-2.3-dihydro-purins* $C_5H_4ON_4$ (S. 414).

6-Amino-2-oxo-2.3-dihydro-purin $C_5H_5ON_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-6-imino-tetrahydropurin, S. 452.

```
    N=C·NH2
  OC  C—NH
   |  ‖    >CH
  HN—C——N
```

2. *Aminoderivate des 6-Oxo-1.6-dihydro-purins* $C_5H_4ON_4$ (S. 416).

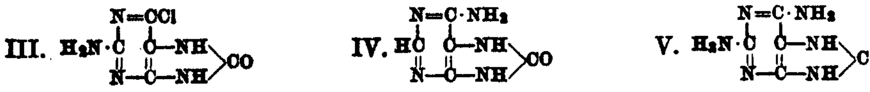
2-Amino-6-oxo-1.6-dihydro-purin (Guanin) $C_5H_5ON_5$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oxo-2-imino-tetrahydropurin, S. 449.

```
         HN—CO                        HN—CO
I. H2N·C  C—NH           II. H2N·C  C—NH
       ‖  ‖    >CH                 ‖  ‖    >C·NH2
       N—C——N                      N—C——N
```

2.8-Diamino-6-oxo-1.6-dihydro-purin, 2.8-Diamino-hypoxanthin $C_5H_6ON_6$, Formel II, ist desmotrop mit 6-Oxo-2.8-diimino-hexahydropurin, S. 524.

3. *Aminoderivate des 8-Oxo-8.9-dihydro-purins* $C_5H_4ON_4$ (S. 429).

6-Chlor-2-amino-8-oxo-8.9-dihydro-purin $C_5H_4ON_5Cl$. Formel III, ist desmotrop mit 6-Chlor-8-oxo-2-imino-tetrahydropurin, S. 478.



6-Amino-8-oxo-8.9-dihydro-purin $C_5H_6ON_6$, Formel IV (S. 587), ist desmotrop mit 8-Oxo-6-imino-tetrahydropurin, S. 479.

2.6-Diamino-8-oxo-8.9-dihydro-purin $C_5H_6ON_6$, Formel V (S. 587), ist desmotrop mit 8-Oxo-2.6-diimino-hexahydropurin, S. 524.

2. Aminoderivate des 5-Oxo-3.3'-dimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyls-(4.4') $C_8H_{10}ON_4$.

1.1'-Diphenyl-5'-amino-5-oxo-2.3.3'-trimethyl-2.5-dihydro-dipyrazolyl-(4.4'), 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol $C_{21}H_{21}ON_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $H_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-imino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazolin, S. 485.

1-Phenyl-5-anilino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol $C_{27}H_{25}ON_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $C_6H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-phenylimino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazolin, S. 485.

1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol („Antipseudoanilopyrin") $C_{28}H_{27}ON_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Jodmethylats (s. u.) im Vakuum (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 74). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. — $2C_{28}H_{27}ON_5 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbrote Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Hydroxymethylat-(2) $C_{29}H_{31}O_2N_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Jodid entsteht aus Antianilopyrin (S. 486) und Methyljodid beim Erhitzen in alkoh. Lösung (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 71). — Jodid. Amorph. — Chloroplatinat $C_{29}H_{30}ON_5\cdot Cl + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

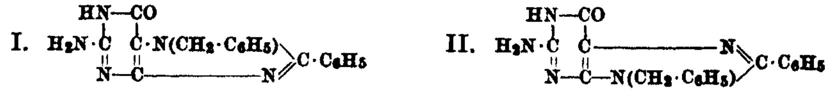
1-Phenyl-5-benzylanilino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol-hydroxybenzylat-(2) $C_{41}H_{39}O_2N_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$
bezw. desmotrope Formen. — Jodid $C_{41}H_{38}ON_5\cdot I$. *B.* Man erwärmt Antianilopyrin (S. 486) mit Benzylchlorid und setzt das entstandene Chlorbenzylat in wäßr. Lösung mit Kaliumjodid um (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 71). Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

1-Phenyl-5-acetylanilino-3-methyl-4-antipyryl-pyrazol $C_{29}H_{27}O_2N_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
. *B.* Aus dem entsprechenden Jodmethylat (s. u.) durch Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 75). — Blättchen (aus Alkohol). F: 238°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Hydroxymethylat-(2) $C_{30}H_{31}O_3N_5$ =
$CH_3\cdot C$═══C───C───$C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$ $CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$
bezw. desmotrope Formen. Jodid $C_{30}H_{30}O_2N_5\cdot I$. *B.* Durch Erwärmen von Antianilopyrin (S. 486) mit Acetylchlorid und Umsetzen des entstandenen Chlormethylats in wäßr. Lösung mit Kaliumjodid (MICHAELIS, RADEMACHER, SCHMIEDEKAMPF, *A.* **354**, 72). Prismen (aus Alkohol). F: 116°.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_4$.

7(oder 9)-Benzyl-2-amino-6-oxo-8-phenyl-1.6-dihydro-purin $C_{18}H_{15}ON_5$, Formel I oder II, ist desmotrop mit 7(oder 9)-Benzyl-6-oxo-2-imino-8-phenyl-tetrahydropurin, S. 499.



2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_5H_4O_2N_4$.

1. *Aminoderivate des Xanthins* $C_5H_4O_2N_4$ (S. 447).

7-Methyl-8-amino-xanthin, 8-Amino-heteroxanthin $C_6H_7O_2N_5$, Formel I, ist desmotrop mit 7-Methyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin, S. 526.

```
     HN—CO                      CH3·N—CO                     CH3·N—CO
I.   OC  C—N(CH3)\         II.  OC  C—NH\           III.    OC  C—N(CH3)\
     HN—C———N//C·NH2            CH3·N—C——N//C·NH2            HN—C———N//C·NH2
```

1.3-Dimethyl-8-amino-xanthin, 8-Amino-theophyllin $C_7H_9O_2N_5$, Formel II, ist desmotrop mit 1.3-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin, S. 528.

1.7-Dimethyl-8-amino-xanthin, 8-Amino-paraxanthin $C_7H_9O_2N_5$, Formel III, ist desmotrop mit 1.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin, S. 528.

3.7-Dimethyl-8-amino-xanthin, 8-Amino-theobromin $C_7H_9O_2N_5$, Formel IV, ist desmotrop mit 3.7-Dimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin, S. 529.

```
     HN—CO                      CH3·N—CO                     HN—CO
IV.  OC  C—N(CH3)\         V.   OC  C—N(CH3)\         VI.   OC  C—N(CH3)\
     CH3·N—C———N//C·NH2         CH3·N—C———N//C·NH2           HN—C———N//C·N(CH3)2
```

1.3.7-Trimethyl-8-amino-xanthin, 8-Amino-kaffein $C_8H_{11}O_2N_5$, Formel V, ist desmotrop mit 1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-imino-hexahydropurin, S. 530.

7-Methyl-8-dimethylamino-xanthin, 8-Dimethylamino-heteroxanthin $C_8H_{11}O_2N_5$, Formel VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Findet sich im Harn des Menschen nach Eingabe von 1.7-Dimethyl-8-dimethylamino-xanthin (FORSCHBACH, WEBER, *Ar. Pth.* **56**, 195). — Blättchen (aus Natronlauge durch Essigsäure). F: oberhalb 319°. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen, schwer in Soda-Lösung, löslich in verdünnten warmen Säuren, fast unlöslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 180—195° Sarkosin. Liefert beim Behandeln mit Kaliumchlorat + Salzsäure ein mehrfach methyliertes Guanidin (Pikrat: gelbe Tafeln; F: 179°; löslich in Wasser und Alkohol). — Ruft beim Kaninchen eine sehr starke, schnell vorübergehende Diurese hervor. — Gibt mit Kaliumchlorat und Salzsäure, aber nicht mit Salpetersäure, die Murexid-Reaktion.

```
CH3·N—CO
OC  C—NH\
CH3·N—C——N//C·N(CH3)2
```

1.3-Dimethyl-8-dimethylamino-xanthin, 8-Dimethylamino-theophyllin $C_9H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-theophyllin mit 33%iger Dimethylamin-Lösung und Alkohol im Rohr auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 156900; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 677). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 330°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

```
CH3·N—CO
OC  C—N(CH3)\
HN—C———N//C·N(CH3)2
```

1.7-Dimethyl-8-dimethylamino-xanthin, 8-Dimethylamino-paraxanthin („Paraxin") $C_9H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-paraxanthin mit 33%iger Dimethylamin-Lösung und Alkohol im Rohr auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 156901; *C.* **1905** I, 59; *Frdl.* **7**, 678). — Nadeln. F: 225° (B. & S.); schmilzt unter Sublimation bei 226° (FORSCHBACH, WEBER, *Ar. Pth.* **56**, 194). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Wasser in Gegenwart geringer Mengen Ammoniak, Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat; sehr leicht löslich in konz. Salzsäure, leicht in warmen verdünnten Säuren (F., W.). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 190—200° entsteht Sarkosin (F., W.). Geht im Organismus des Menschen in 8-Dimethylamino-heteroxanthin über (F., W.). — Diuretische Wirkung: F., W. — Gibt mit konz. Salpetersäure schwache Murexid-Reaktion (F., W.).

```
HN—CO
OC  C—N(CH3)\
CH3·N—C———N//C·N(CH3)2
```

3.7-Dimethyl-8-dimethylamino-xanthin, 8-Dimethylamino-theobromin $C_9H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 8-Brom-theobromin mit Dimethylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung im Rohr auf 150° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 164425; *C.* **1905** II, 1475; *Frdl.* **8**, 1146). — Prismen (aus Wasser). F: 270°.

1.3.7-Trimethyl-8-diäthylamino-xanthin, 8-Diäthylamino-kaffein $C_{12}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-kaffein mit Diäthylamin und Alkohol im Rohr auf 130—180° (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* 31, 1140). — Prismen (aus verd. Alkohol). Sintert von 91° an und schmilzt bei 109°. Löslich in konz. Salzsäure.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(C_2H_5)_2$

1.3.7-Trimethyl-8-dipropylamino-xanthin, 8-Dipropylamino-kaffein $C_{14}H_{23}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* 31, 1140). — Prismen (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in Salzsäure.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2$

1.3.7-Trimethyl-8-diisoamylamino-xanthin, 8-Diisoamylamino-kaffein $C_{18}H_{31}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* 31, 1140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99,5°. Löslich in konz. Salzsäure.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(C_5H_{11})_2$

1.3.7-Trimethyl-8-dibenzylamino-xanthin, 8-Dibenzylamino-kaffein $C_{22}H_{23}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* 31, 1140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Löslich in konz. Salzsäure.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$

1.3.7-Trimethyl-8-piperidino-xanthin, 8-Piperidino-kaffein $C_{13}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (EINHORN, BAUMEISTER, *B.* 31, 1140). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Unlöslich in siedendem Wasser; löslich in verd. Salzsäure.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot NC_5H_{10}$

1.3.7-Trimethyl-8-diacetylamino-xanthin, 8-Diacetylamino-kaffein $C_{12}H_{15}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Amino-kaffein oder aus 8-Acetamino-kaffein durch mehrstündiges Erhitzen mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 139960; *C.* **1903** I, 858; *Frdl.* **7**, 686). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in heißem Wasser, Essigester und heißem Alkohol. — Spaltet bei längerem Erhitzen mit Wasser Essigsäure ab.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$

1.3.7-Trimethyl-8-dipropionylamino-xanthin, 8-Dipropionylamino-kaffein $C_{14}H_{19}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-kaffein oder 8-Propionylamino-kaffein mit Propionsäure und Propionsäure-anhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 139960; *C.* **1903** I, 858; *Frdl.* **7**, 686). — F: 140°.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(CO\cdot C_2H_5)_2$

1.3.7-Trimethyl-8-benzoylanilino-xanthin, 8-Benzoylanilino-kaffein $C_{21}H_{19}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 8-Anilino-kaffein mit Benzoylchlorid bis zum beginnenden Sieden (LÜPPO-CRAMER, *B.* **27**, 3091). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225°.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$

1.3.7-Trimethyl-8-phenylnitrosamino-xanthin, 8-Phenylnitrosamino-kaffein $C_{14}H_{14}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 8-Anilino-kaffein mit Eisessig und leitet salpetrige Säure ein (LÜPPO-CRAMER, *B.* **27**, 3091). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 225°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Äther, sehr schwer in Wasser. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

$CH_3\cdot N—CO$
$OC\ \ C—N(CH_3)$
$CH_3\cdot N—C—N \gg C\cdot N(C_6H_5)\cdot NO$

2. ***Aminoderivate des 2.8-Dioxo-tetrahydropurins*** $C_5H_4O_2N_4$ (S. 477).

6-Amino-2.8-dioxo-tetrahydropurin $C_5H_5O_2N_5$, Formel I, ist desmotrop mit 2.8-Dioxo-6-imino-hexahydropurin, S. 524.

I. $N{=}C\cdot NH_2$; $OC\ \ C—NH \gg CO$; $HN—C—NH$
II. $N{=}C\cdot NH_2$; $OC\ \ C—NH \gg CO$; $HN—C—N(C_6H_5)$

9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxo-tetrahydropurin $C_{11}H_9O_2N_5$, Formel II, ist desmotrop mit 9-Phenyl-2.8-dioxo-6-imino-hexahydropurin, S. 533.

3. ***Aminoderivat des 6.8-Dioxo-tetrahydropurins*** $C_5H_4O_2N_4$ (S. 479).

2-Amino-6.8-dioxo-tetrahydropurin $C_5H_5O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6.8-Dioxo-2-imino-hexahydropurin, S. 523.

$HN—CO$
$H_2N\cdot C\ \ C—NH \gg CO$
$N—C—NH$

2. Aminoderivate des 8-Methyl-xanthins $C_6H_6O_2N_4$ (S. 482).

CH₃·N—CO | OC C—NH | CH₃·N—C——N ≫C·CH₂·NH₂

1.3-Dimethyl-8-aminomethyl-xanthin, 8-Aminomethyl-theophyllin $C_8H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Eindampfen von 1.3-Dimethyl-6-amino-5-aminoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 485) mit 30%iger Natronlauge bis nahe zur Trockne (BAYER & Co., D. R. P. 209728; *C.* **1909** I, 1952; *Frdl.* **9**, 1009). — Krystalle (aus Wasser). F: 252°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform; leicht löslich in Alkalilaugen. Gibt mit Säuren leicht lösliche Salze.

CH₃·N—CO | OC C—NH | CH₃·N—C——N ≫C·CH₂·N(CH₃)₂

1.3-Dimethyl-8-dimethylaminomethyl-xanthin, 8-Dimethylaminomethyl-theophyllin $C_{10}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-6-amino-5-dimethylaminoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin beim Eindampfen mit 35%iger Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 209728; *C.* **1909** I, 1952; *Frdl.* **9**, 1009). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in Alkalilaugen. Gibt mit Säuren neutrale Salze.

CH₃·N—CO | OC C—NH | CH₃·N—C——N ≫C·CH₂·NC₅H₁₀

1.3-Dimethyl-8-piperidinomethyl-xanthin, 8-Piperidinomethyl-theophyllin $C_{13}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-6-amino-5-piperidinoacetamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin (Bd. XXV, S. 486) mit 5%iger Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 209728; *C.* **1909** I, 1952; *Frdl.* **9**, 1009). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; leicht löslich in Alkalilaugen und Säuren.

CH₃·N—CO | OC C—NH | CH₃·N—C——N ≫C·CH₂·NH·CO·CH₃

1.3-Dimethyl-8-acetaminomethyl-xanthin, 8-Acetaminomethyl-theophyllin $C_{10}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Man erhitzt das aus 1.3-Dimethyl-5.6-diamino-2.4-dioxo-tetrahydropyrimidin und Acetursäure (Bd. IV, S. 354) entstandene Reaktionsprodukt mit 25%iger Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 213711; *C.* **1909** II, 1182; *Frdl.* **9**, 1010). — F: 290°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen und starken Säuren.

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

7-Amino-alloxazin („Ureidamidoazin") $C_{10}H_7O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Violursäure (Bd. XXIV, S. 506) und m-Phenylendiaminhydrochlorid in siedendem Wasser mit Natronlauge (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 45). — Ziegelrotes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in konz. Salzsäure mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Leicht löslich in heißer konzentrierter Natronlauge; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz. Die alkalische, mit Alkohol versetzte Lösung fluoresciert grün. — $NaC_{10}H_6O_2N_5 + {}^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

1.3-Dimethyl-7-amino-alloxazin $C_{12}H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 1.3-Dimethyl-violursäure (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 44). — Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in konz. Salzsäure mit gelbroter Farbe. Die Lösungen fluorescieren grüngelb.

E. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

Verbindung $C_{11}H_7O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen der wäßr. Lösungen von krokonsaurem Kalium (Bd. VIII, S. 488) und salzsaurem 1.2.3.4.5-Pentaamino-cyclopentadien-(1.3) (Bd. XIII, S. 345) (NIETZKI, ROSEMANN, *B.* **22**, 922). — Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Enthält $1H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

5′-Methylenamino-4.5.4′-trioxy-2.6.2′.6′-tetraoxo-dodekahydrodipyrimidyl-(4.4′) $C_9H_{11}O_7N_5$ = $HN<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(OH)\\CO\text{——}NH\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CH(N:CH_2)\cdot CO\\NH\text{————}CO\end{smallmatrix}>NH$ bezw. desmotrope Formen. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* **99** [1911], 290, 295. — *B.* Beim Erwärmen von Alloxan mit Glycin in wäßr. Lösung auf 80° (PILOTY, FINCKH, *A.* **333**, 68, 70). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Reagiert schwach sauer. Wird von warmer verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Alloxan zersetzt.

VII. Hydrazine.

A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n+2}N_6$.

5-Hydrazino-tetrazol, [Tetrazolyl-(5)]-hydrazin CH_4N_6 = $\begin{matrix}H_2N\cdot NH\cdot C\text{===}N\\HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}H_2N\cdot NH\cdot C\text{———}N\\N\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ ist desmotrop mit Tetrazolonhydrazon, S. 405.

N-Benzyl-N′-benzal-N-[1-benzyl-tetrazolyl-(5)]-hydrazin $C_{22}H_{20}N_6$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\text{===}N\\C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:N\end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 406.

5-[5-Oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(1)]-tetrazol, 1-[Tetrazolyl-(5)]-3-methyl-pyrazolon-(5) $C_5H_6ON_6$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\cdot N\text{——}C\text{===}N\\CH_3\cdot C\text{====}N\quad HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von [Tetrazolyl-(5)]-hydrazin mit Acetessigsäureäthylester (THIELE, MARAIS, *A.* **273**, 159). — Nadeln (aus Wasser). F: 215° (Zers.). Gibt mit Ferrichlorid eine braunviolette Färbung, die in sehr großer Verdünnung in Violett übergeht.

N.N′-Bis-[tetrazolyl-(5)]-hydrazin, 5.5′-Hydrazotetrazol $C_2H_4N_{10}$ = $\begin{matrix}N\text{===}C\cdot NH\cdot NH\cdot C\text{===}N\\N:N\cdot NH\qquad HN\cdot N:N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. Vgl. Bis-tetrazolinyliden-hydrazin, S. 408.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n-6}N_6$.

6-Hydrazino-purin $C_5H_6N_6$, Formel I.

7-Methyl-2-chlor-6-hydrazino-purin $C_6H_7N_6Cl$, Formel II, ist desmotrop mit 7-Methyl-2-chlor-6-hydrazono-1.6-dihydro-purin, S. 426.

I. $\begin{matrix}N\text{=}C\cdot NH\cdot NH_2\\HC\quad C\text{—}NH\diagdown\\N\text{—}C\text{——}N\diagup\end{matrix}CH$ II. $\begin{matrix}N\text{=}C\cdot NH\cdot NH_2\\ClC\quad C\text{—}N(CH_3)\diagdown\\N\text{—}C\text{———}N\diagup\end{matrix}CH$

N.N′-Bis-[7-methyl-2-chlor-puryl-(6)]-hydrazin, 7.7′-Dimethyl-2.2′-dichlor-[6.6′-hydrazo-purin] $C_{12}H_{10}N_{10}Cl_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Bis-[7-methyl-2-chlor-1.6-dihydropuryliden-(6)]-hydrazin, S. 426.

$\left[\begin{matrix}N\text{=}C\text{————}NH\text{—}\\ClC\quad C\text{—}N(CH_3)\diagdown\\N\text{—}C\text{———}N\diagup\end{matrix}CH\right]_2$

B. Oxo-hydrazine.

1.3.7-Trimethyl-8-hydrazino-xanthin, 8-Hydrazino-kaffein $C_8H_{12}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxo-8-hydrazono-hexahydropurin, S. 532.

$\begin{matrix}CH_3\cdot N\text{—}CO\\OC\quad C\text{—}N(CH_3)\diagdown\\CH_3\cdot N\text{—}C\text{———}N\diagup\end{matrix}C\cdot NH\cdot NH_2$

VIII. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·N:NH ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Zur Nomenklatur vgl. Bd. XVI, S. 1—6.

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_nH_{2n}N_6 = N_4C_nH_{2n-1}\cdot N:NH$.

[Tetrazolyl-(5)]-diimid CH_2N_6 = HN:N·C═N / HN·N:N (Ring) bezw. HN:N·C——N / N·NH·N (Ring).

5-Benzolazo-2-phenyl-tetrazol-hydroxyphenylat-(3), 5-Benzolazo-2.3-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{16}ON_6$ = C_6H_5·N:N·C———N / N·N(C_6H_5)·N(C_6H_5)·OH (Ring). — Chlorid $C_{19}H_{15}N_6\cdot Cl$. *B.* Aus Benzolazoformazyl (Bd. XVI, S. 25), Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure (v. Pechmann, Runge, *B.* **27**, 2930). Braungelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 249° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

[Tetrazol-5-azo]-ameisensäure $C_2H_2O_2N_6$ = HO_2C·N:N·C═N / HN·N:N (Ring). Vgl. [Carboxy-hydrazono]-tetrazolenin, S. 410.

α-[Tetrazol-5-azo]-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3N_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C$·CH(CO·CH_3)·N:N·C═N / HN·N:N (Ring). Vgl. Tetrazolon-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazon], S. 407.

Tetrazol-⟨5 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_9H_{11}N_7$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4$·N:N·C═N / HN·N:N (Ring) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Diazo-tetrazol und Dimethylanilin in verdünnter salzsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (Thiele, *A.* **270**, 61). — Pfirsichrote Blätter (aus Alkohol). Verpufft gegen 155°. Schwer löslich in Wasser und Äther. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entweichen 4 At. Stickstoff (Thiele, *A.* **303**, 74).

Tetrazol-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{11}H_9N_7$ = $H_2N\cdot C_{10}H_6$·N:N·C═N / HN·N:N (Ring) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Diazo-tetrazol und β-Naphthylamin in salzsaurer Lösung (Thiele, *A.* **270**, 61; T., Marais, *A.* **273**, 148). — Grünglänzendes Pulver oder schwarzrote Krystalle (aus absol. Alkohol). Verpufft gegen 184°, ohne zu schmelzen (T.). Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol; leicht löslich in Natronlauge (T.).

Tetrazol-⟨5 azo 4⟩-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] $C_{11}H_{10}ON_8$ = OC——CH——N:N——C═N / C_6H_5·N·N:C·CH_3 (Ring), HN·N:N (Ring). Vgl. [1-Phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyliden-(4)]-tetrazolinyliden-hydrazin, S. 407.

Di-[tetrazolyl-(5)]-diimid, 5.5'-Azotetrazol $C_2H_2N_{10}$ = N═C—N:N—C═N / N:N·NH (Ring), HN·N:N (Ring) bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von gepulvertem Kaliumpermanganat in eine siedende Lösung von 5-Amino-tetrazol in 15%iger Natronlauge (Thiele, *A.* **303**, 57). Das Ammoniumsalz entsteht bei längerem Einleiten von Luft in eine ammoniakalische Lösung von 5.5'-Hydrazotetrazol (Th.). — Ist in freiem Zustand nicht existenzfähig. — Beim Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiumpulver, besser beim Eingießen der Lösung in überschüssige salzsaure Zinnchlorür-Lösung entsteht 5.5'-Hydrazotetrazol. Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Brom in saurer Lösung oder beim Überschichten mit einer Lösung von Brom in Äther und nachfolgenden Ansäuern Tetrazolon-[dibrommethylen-hydrazon]. Wird in wäßr. Lösung durch Zusatz von Mineralsäuren in Stickstoff, Ameisensäure und 5-Hydrazino-tetrazol (S. 405) zerlegt. — $(NH_4)_2C_2N_{10}$. Gelbe

Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei 210°. — $N_2H_4 + C_2H_2N_{10} + 2H_2O$. Orangerotes, zersetzliches Pulver. — $2NH_2 \cdot OH + C_2H_2N_{10}$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — $Na_2C_2N_{10} + 5H_2O$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Löslich in ca. 4 Tln. siedendem Wasser. Ist im entwässerten Zustand äußerst explosiv. — $K_2C_2N_{10} + 5H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Ist in Wasser sehr viel schwerer löslich als das Natriumsalz. — $CaC_2N_{10} + 8H_2O$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_2N_{10} + 5H_2O$. Gelbe Nadeln oder Körner (aus Wasser). Verliert bei 140° $3H_2O$. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Verbindung mit Aminoguanidin $2CH_6N_4 + C_2H_2N_{10} + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

B. Bis-azo-derivate der Stammkerne.

Derivat einer Verbindung $C_{16}H_{14}N_8 = N_4C_2(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH)_2$.

3.6-Bis-[4-(2-oxy-naphthalin-1-azo)-benzyl]-1.2.4.5-tetrazin $C_{36}H_{26}O_2N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin und alkal. β-Naphthol-Lösung (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, *B.* 35, 3939). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Eisessig.

```
                                                              OH
                        N                                     |
 C10H6 ·N:N·C6H4·CH2·C<   >C·CH2·C6H4·N:N· C10H6
   |                    N                 
   OH
```

C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-oxy-purin] $C_{11}H_8O_4N_6S$, Formel I. Vgl. hierzu die Verbindung der Formel II, S. 493.

```
     N=C·OH                          HN—CO
I.   HC  C—NH                  II.   HC  C=N
     ‖   ‖     >C·N:N·C6H4·SO3H      ‖   |     >C:N·NH·C6H4·SO3H
     N—C——N                          N—C=N
```

D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

Kaffein-⟨8 azo 4⟩-phenol $C_{14}H_{14}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 8-Amino-kaffein und Phenol in saurer oder alkal. Lösung (GOMBERG, *Am.* 23, 59). — Rote Nadeln (aus viel Eisessig). Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit tiefroter Farbe.

```
CH3·N—CO
   OC  C—N(CH3)
   |   ‖        >C·N:N·C6H4·OH
CH3·N—C————N
```

Kaffein-⟨8azo1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_3N_6 = N_4C_5H_9O_2 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 8-Amino-kaffein und β-Naphthol in Kalilauge (GOMBERG, *Am.* 23, 63). — Ponceaurote Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe, löslich in heißem Benzol und Chloroform mit roter Farbe. Löslich in heißen verdünnten Alkalilaugen mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

α.α-Bis-[kaffein-8-azo]-α-nitroäthan $C_{18}H_{21}O_6N_{13}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 8-Amino-kaffein und einer wäßr. Lösung von Nitroäthan und Kaliumhydroxyd (GOMBERG, *Am.* 23, 67). — Dunkelblaue Krystalle (aus Chloroform). F: 218—219°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in Eisessig mit roter, leicht löslich in Chloroform mit blauer Farbe. Löslich in siedendem Wasser mit tiefblauer Farbe, die beim Abkühlen über Violett in Rot übergeht. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

```
CH3·N—CO                          CH3                       OC—N·CH3
   OC  C—N(CH3)                   |           N(CH3)—C  CO
   |   ‖        >C·N:N·C·N:N·C<                 ‖   |
CH3·N—C————N                      |            N————C—N·CH3
                                  NO2
```

α.α-Bis-[kaffein-8-azo]-α-nitro-propan $C_{19}H_{23}O_6N_{13}$ = $N_4C_8H_9O_2 \cdot N:N \cdot C(NO_2)(C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_8H_9O_2N_4$. *B.* Aus diazotiertem 8-Amino-kaffein, α-Nitro-propan und Kalilauge (GOMBERG, *Am.* **23**, 69). — Dunkelblaue Krystalle (aus Chloroform und etwas Äther). F: 237—238°.

α.α-Bis-[kaffein-8-azo]-valeriansäure $C_{21}H_{26}O_6N_{12}$ = $N_4C_8H_9O_2 \cdot N:N \cdot C(CO_2H)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_8H_9O_2N_4$. *B.* Man verseift α-Propyl-acetessigester mit der berechneten Menge Kalilauge und kuppelt alsdann mit diazotiertem 8-Amino-kaffein (GOMBERG, *Am.* **23**, 65). — Dunkelbraunes, krystallinisches Pulver mit bläulichem Schimmer (aus Eisessig + wenig Alkohol). Schmilzt nicht bis 285°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform mit rotvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

α.α-Bis-[kaffein-8-azo]-β-phenyl-propionsäure, α.α-Bis-[kaffein-8-azo]-hydrozimtsäure $C_{25}H_{26}O_6N_{12}$ = $N_4C_8H_9O_2 \cdot N:N \cdot C(CO_2H)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_8H_9O_2N_4$. *B.* Aus α-Benzyl-acetessigsäure und diazotiertem 8-Amino-kaffein in Gegenwart von Natriumacetat (GOMBERG, *Am.* **23**, 67). — Schwarzes, krystallinisches Pulver (aus Chloroform + Äther). Schmilzt nicht bis 285°.

α.α-Bis-[kaffein-8-azo]-acetessigsäure $C_{20}H_{22}O_7N_{12}$ = $N_4C_8H_9O_2 \cdot N:N \cdot C(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_8H_9O_2N_4$. *B.* Man verseift Acetessigester mit der berechneten Menge verd. Kalilauge und kuppelt mit diazotiertem 8-Amino-kaffein in schwach saurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (GOMBERG, *Am.* **23**, 64). — Dunkelblaue Krystalle (aus Eisessig + wenig Alkohol). Schmilzt nicht bis 285°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Wasser, leicht in Chloroform. Die wäßr. Lösung ist in der Hitze blau, in der Kälte rotviolett. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-xanthin $C_{11}H_8O_5N_6S$, Formel I. Vgl. hierzu die Verbindung der Formel II, S. 536.

```
       HN—CO                                    HN—CO
I.   OC  C—NH\                          II.   OC  C:N\
     HN—C———N/ C·N:N·C6H4·SO3H               HN—C:N/ C:N·NH·C6H4·SO3H
```

Kaffein-⟨8 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{16}H_{19}O_2N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem 8-Amino-kaffein mit der berechneten Menge Dimethylanilin in schwach saurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (GOMBERG, *Am.* **23**, 60). — Dunkelrote Nadeln mit grünlichem Schimmer (aus Chloroform), stahlblaue Nadeln (aus Chloroform + Toluol). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol (rote Lösung) und Benzol, unlöslich in Äther. Die Lösung in reinem Chloroform ist rot. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 8-Amino-kaffein und p-Amino-dimethylanilin.

```
CH3·N—CO
  OC  C—N(CH3)\
CH3·N—C———————N/ C·N:N·C6H4·N(CH3)2
```

Kaffein-⟨8 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) $C_{14}H_{16}O_2N_8$ = $N_4C_8H_9O_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Aus diazotiertem 8-Amino-kaffein und Phenylendiamin-(1.3) in Gegenwart von Natriumacetat (GOMBERG, *Am.* **23**, 62). — Braune Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 285°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in verd. Mineralsäuren mit rotbrauner Farbe.

2. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_4$.

4.4′-Bis-p-toluolazo-1.1′-diphenyl-5.5′-dithion-dipyrazolinyl-(3.3′) $C_{32}H_{26}N_8S_2$ =

```
CH3·C6H4·N:N·HC————————C——C————————CH·N:N·C6H4·CH3
              SC·N(C6H5)·N  N·N(C6H5)·CS
```

Vgl. 1.1′-Diphenyl-4.4′-bis-p-tolylhydrazono-5.5′-dithion-dipyrazolinyl-(3.3′), S. 542.

E. Azoderivate der Amine.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-amino-purin] $C_{11}H_9O_3N_7S$, Formel III. Vgl. hierzu die Verbindung der Formel IV, S. 493.

```
       N=C·NH2                                   HN—C:NH
III. HC  C—NH\                           IV.   HC  C=N\
       N—C———N/ C·N:N·C6H4·SO3H                 N—C=N/ C:N·NH·C6H4·SO3H
```

IX. Diazo-Verbindungen.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Diazo-Verbindungen, Bd. XVI, S. 426.)

Tetrazol-diazohydroxyd-(5), 5-Diazo-tetrazol CH_2ON_6, Formel I bezw. II. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 5-Amino-tetrazol (S. 403) beim Diazotieren mit Natrium-

I. $HO \cdot N_2 \cdot C{=\!=}N$ / $HN \cdot N{:}N$ II. $HO \cdot N_2 \cdot C{-\!-}N$ / $N \cdot NH \cdot N$ III. $N{-}C{=\!=}N$ / $N{-}N \cdot N{:}N$

nitrit und Salzsäure oder mit einer Lösung von Stickstofftrioxyd in Chloroform und Zufügen von Natronlauge (Thiele, *A.* **270**, 59; Th., Marais, *A.* **273**, 147; Th., Ingle, *A.* **287**, 244). — Die freie Verbindung (Formel III?) ist höchst unbeständig. Explodiert in konz. Lösung bei 0°; verdünnte Lösungen explodieren nicht, zersetzen sich aber allmählich (Th.); beim Kochen erhält man Cyan und Stickstoff (Th., M.). Die Salze sind beständiger (Th., M.). — 5-Diazo-tetrazol liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure [Tetrazolyl-(5)]-hydrazin, Tetrazol und wenig 5-Amino-tetrazol (Th., M.; Th., I., *A.* **287**, 235, 242, 243). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine siedende wäßrige Lösung des Natriumsalzes erhält man das Natriumsalz des 5-Oxy-1.5'-azotetrazols (s. u.) (Th., M.), beim Einleiten in eine heiße alkoholische Lösung Tetrazol (Th., I.). Liefert mit β-Naphthylamin in salzsaurer Lösung Tetrazol-⟨5azo1⟩-naphthylamin-(2) (Th.). — Natrium-tetrazolisodiazotat Na_2CON_6. Nadeln (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol). Verpufft nur schwach beim Erhitzen (Th., M.). Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (Th., M.). Kuppelt mit alkal. β-Naphthol-Lösung erst nach dem Ansäuern (Th., I., *A.* **287**, 244 Anm.).

[5-Oxy-tetrazolyl-(1)]-[tetrazolyl-(5)]-diimid, 5-Oxy-1.5'-azotetrazol $C_2H_2ON_{10}$ = $N{:}N \cdot N{-}N{:}N{-}C{=\!=}N$ / $N{=\!=}C \cdot OH \quad HN \cdot N{:}N$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine siedende wäßrige Lösung des Natriumsalzes des 5-Diazo-tetrazols (Thiele, Marais, *A.* **273**, 150). — $Na_2C_2ON_{10} + 5H_2O$. Gelbe Blätter. Explodiert äußerst heftig beim Erhitzen. — $BaC_2ON_{10} + 4H_2O$. Gelbe, mäßig lösliche Kryställchen.

13. Verbindungen mit 5 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 5 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N_5$.

5'-Methyl-[pyrazolo-3'.4':4.5-triazol][1]**, 4.5-Azimino-3-methyl-pyrazol**

$C_4H_5N_5 =$ N·NH·C——NH / CH_3·C——C·N:N (Ringformel) bezw. desmotrope Formen.

2'-Phenyl-5'-methyl-[pyrazolo-3'.4':4.5-triazol][1]**, 1-Phenyl-4.5-azimino-3-methyl-pyrazol** $C_{10}H_9N_5 =$ N·N(C_6H_5)·C——NH / CH_3·C——C·N:N (Ringformel) bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1-Phenyl-4.5-diamino-3-methyl-pyrazol in verd. Essigsäure mit Natriumnitrit-Lösung bei 0° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts (MICHAELIS, KLOPSTOCK, *A.* **354**, 112). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 190° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Xylol, schwerer in Benzol, Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser.

B. Stammkerne $C_nH_{2n-5}N_5$.

1. **6'-Methyl-[pyrimidino-4'.5':4.5-triazol]**[1]**, 5.6-Azimino-4-methyl-pyrimidin** $C_5H_5N_5$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Diamino-4-methyl-pyrimidin (Bd. XXIV, S. 353) mit Kaliumnitrit in 1n-Salzsäure auf 50—60° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1249). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 174° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol und Essigester.

N=C·CH_3 / HC C—NH>N / N—C——N (Ringformel)

2. **5.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetraaza-indolizin** („Dimethyl-tetrazotopyrimidin") $C_6H_7N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-tetrazol (S. 403) mit Acetylaceton in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (BÜLOW, *B.* **42**, 4433). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 151—152°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Sehr schwer löslich in Ligroin und Äther, leicht in Chloroform, Benzol, siedendem Essigester, heißem Aceton und Alkohol.

CH_3·C=N—C=N / HC=C—N—N>N / CH_3 (Ringformel)

3. **5.6.7-Trimethyl-1.2.3.4-tetraaza-indolizin** („Trimethyl-tetrazotopyrimidin") $C_7H_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim längeren Kochen von 5-Amino-tetrazol (S. 403) mit Methyl-acetylaceton in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (BÜLOW, *B.* **42**, 4433). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin), Krystalle (aus 30%igem Alkohol). F: 123—123,5°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Chloroform und Benzol.

CH_3·C=N—C=N / CH_3·C=C—N—N>N / CH_3 (Ringformel)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

C. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N_5$.

5-Methyl-7-phenyl-1.2.3.4-tetraaza-indolizin („Methyl-phenyl-tetrazotopyrimidin") $C_{11}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-tetrazol (S. 403) mit Benzoylaceton in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (BÜLOW, *B.* **42**, 4434; B., Privatmitt.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Oxalsäurediäthylester, schwer in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

D. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N_5$.

[Phenazino-1'.2':4.5-triazol] [1]), **1.2-Azimino-phenazin** $C_{12}H_7N_5$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Form.

I. II.

3'.4'-Dichlor-[phenazino-1'.2':4.5-triazol] [1]), **3.4-Dichlor-1.2-azimino-phenazin** $C_{12}H_5N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 6.7-Dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 234) mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 302). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 260°. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-3'.4'-dichlor-[phenazino-1'.2':4.5-triazol] $C_{18}H_9N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-6.7-dichlor-benztriazolchinon-(4.5) (S. 235) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, *A.* **313**, 276). — Nadeln (aus Toluol). Schmilzt oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzin und Eisessig, leichter in Benzol und Toluol.

E. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N_5$.

5'.6'-Diphenyl-[pyrazino-2'.3':4.5-triazol] [1]), **5.6-Azimino-2.3-diphenyl-pyrazin** $C_{16}H_{11}N_5$, s. nebenstehende Formel.

2.5'.6'-Triphenyl-[pyrazino-2'.3':4.5-triazol] [1]) $C_{22}H_{15}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol (S. 190) mit Benzil in Eisessig (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 145). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv violette Färbung, die auf Zusatz von wenig Wasser in Rot übergeht und bei weiterer Verdünnung unter Trübung verschwindet.

F. Stammkerne $C_nH_{2n-23}N_5$.

Stammkerne $C_{16}H_9N_5$.

1. ***[(Phenanthreno-9'.10':2.3)-(triazolo-4''.5'':5.6)-pyrazin]*** [1]), ***2.3-Azimino-5.6;7.8-dibenzo-chinoxalin*** $C_{16}H_9N_5$, Formel III.

III. IV.

2''-Phenyl-[(phenanthreno-9'.10':2.3)-(triazolo-4''.5'':5.6)-pyrazin] [1]) $C_{22}H_{13}N_5$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol (S. 190) mit Phenanthrenchinon-(9.10) in Eisessig (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* **295**, 145). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 289°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tief indigoblaue Färbung.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. **[(Benzo-1'.2':1.2)-(triazolo-4''.5'':3.4)-phenazin]**[1]), **3.4-Azimino-1.2-benzo-phenazin** (Aziminonaphthophenazin) $C_{16}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 3'.4'-Dioxo-3'.4'-dihydro-[naphtho-1'.2':4.5-triazol] (S. 238) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, NOACK, *A.* **295**, 26). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Alkalilaugen. — Die orangegelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Wasser eine gelbe Fällung.

II. Oxy-Verbindungen.

3'-Oxy-[phenazino-1'.2':4.5-triazol][1]), **3-Oxy-1.2-azimino-phenazin** $C_{12}H_7ON_5$, Formel I.

1-Phenyl-4'-chlor-3'-oxy-[phenazino-1'.2':4.5-triazol][1]) $C_{18}H_{10}ON_5Cl$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-6-chlor-5-oxy-benztriazolchinon-(4.7) (S. 273) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, *A.* **313**, 281). — Bordeauxrotes Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in warmem Methanol und Alkohol, in Eisessig und Aceton mit fuchsinroter Farbe, schwerer löslich in Benzol und Toluol, sehr schwer in Äther. — Gibt mit Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen gelbrote Alkalisalze.

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON_5$.

7-Oxo-5-methyl-6.7-dihydro-1.2.3.4-tetraaza-indolizin bezw. **7-Oxy-5-methyl-1.2.3.4-tetraaza-indolizin** („Methyl-tetrazotopyrimidinhydroxylsäure") $C_5H_5ON_5$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei längerem Kochen von 5-Amino-tetrazol (S. 403) mit Acetessigester in Eisessig (BÜLOW, *B.* **42**, 4435). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 246° bis 247°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, siedendem Eisessig und siedendem Wasser. Leicht löslich in sehr verd. Alkalilaugen. Wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure oder Mineralsäuren, jedoch nicht durch Kohlendioxyd gefällt. — Läßt sich in verdünnter alkoholischer Lösung mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein als einbasische Säure titrieren. Die wäßr. Lösung wird beim Kochen mit Eisenchlorid braun.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON_5$.

7-Oxo-5-phenyl-6.7-dihydro-1.2.3.4-tetraaza-indolizin bezw. **7-Oxy-5-phenyl-1.2.3.4-tetraaza-indolizin** („Phenyl-tetrazotopyrimidinhydroxylsäure") $C_{10}H_7ON_5$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-tetrazol (S. 403) mit Benzoylessigester in Eisessig (BÜLOW, *B.* **42**, 4436). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261° (Zers.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON_5$.

3'-Oxo-3'.4'-dihydro-[phenazino-1'.2':4.5-triazol][1]) **2-Oxo-3.4-azimino-1.2-dihydro-phenazin** $C_{12}H_7ON_5$, s. nebenstehende Formel.

1-Phenyl-4'.4'-dichlor-3'-oxo-3'.4'-dihydro-[phenazino-1'.2':4.5-triazol][1]) $C_{18}H_9ON_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-6.6-dichlor-4.5.7-trioxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 260) mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (ZINCKE, *A.* 313, 287). — Graue Nadeln (aus Eisessig). F: gegen 238° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Eisessig.

B. Dioxo-Verbindungen.

2'.6'-Dioxo-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':4.5-triazol][1]), **2.4-Dioxo-5.6-azimino-tetrahydropyrimidin, 4.5-Azimino-uracil** $C_4H_3O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

1'.3'-Dimethyl-2'.6'-dioxo-1'.2'.3'.6'-tetrahydro-[pyrimidino-4'.5':4.5-triazol][1]), 1.3-Dimethyl-2.4-dioxo-5.6-azimino-tetrahydro-pyrimidin, 1.3-Dimethyl-4.5-azimino-uracil $C_6H_7O_2N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-uracil (Bd. XXV, S. 482) mit Natriumnitrit und Salzsäure (TRAUBE, *B.* 33, 3056). — Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol.

C. Oxy-oxo-Verbindungen.

Oxy-oxo-Verbindung $C_{11}H_5O_3N_5$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.5-Diamino-benztriazol-dihydrochlorid (S. 331) und Krokonsäure (Bd. VIII, S. 488) (NIETZKI, PRINZ, *B.* 26, 2959). — Braunschwarze, sehr schwer lösliche Krystalle.

IV. Triazane.

Triazan $C_8H_{10}N_8$, Formel I.

2-Phenyl-5' (oder 6')-[4.5-diimino-1.2.3-triazolidyl-(2)]-1'.4'-dihydro-[chinoxalino-2'.3':4.5-triazol][1]) $C_{16}H_{14}N_{10}$, Formel II. *B.* Man behandelt 2-Phenyl-4.5-diamino-1.2.3-triazol (S. 190) mit Eisenchlorid in sehr verd. Salzsäure und erwärmt den erhaltenen blauen Niederschlag mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (THIELE, SCHLEUSSNER, *A.* 295, 143). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 128°, wird dann fest und schmilzt wieder bei 180—185°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser. — Geht durch Oxydation wieder in die blaue Verbindung über.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

14. Verbindungen mit 6 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 6 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_6$.

1. Diazotetrazol CN_6, s. nebenstehende Formel. Vgl. Tetrazol-diazohydroxyd-(5), S. 596. N—C═N / N—N·N:N (?)

2. [Triazolo-4′.5′:4.5-triazol] [1]**, 4.5-Azimino-1.2.3-triazol** $C_2H_2N_6$ = N<NH—C—NH / N——C——N>N bezw. HN<N=C—NH / N=C——N>N bezw. weitere desmotrope Formen.

2-Phenyl-[triazolo-4′.5′:4.5-triazol], 2-Phenyl-4.5-azimino-1.2.3-triazol, N-Phenyl-C.C-azimino-osotriazol $C_8H_6N_6$ = C_6H_5·N<N=C—NH / N=C——N>N bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 2-Phenyl-5-diazo-4-amino-1.2.3-triazol (S. 343) bei 6—8-tägigem Stehenlassen in salzsaurer Lösung oder in geringer Menge beim Erwärmen mit Salzsäure und Natriumacetat auf dem Wasserbad (Thiele, Schleussner, *A.* **295**, 152). Beim Erwärmen der Acetylverbindung (s. u.) mit Natronlauge (Th., Sch.). — Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Beständig gegen Einw. von kalter Kaliumpermanganat-Lösung und von ammoniakalischer Silber-Lösung in der Wärme. Beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder Salzsäure bildet sich 2-Phenyl-5-diazo-4-amino-1.2.3-triazol. Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid das Chlorid des 2-Phenyl-5-diazo-4-acetamino-1.2.3-triazols (S. 343).

2′-Phenyl-1-acetyl-[triazolo-4′.5′:4.5-triazol] $C_{10}H_8ON_6$ = C_6H_5·N<N=C—N(CO·CH_3) / N=C————N>N. *B.* Beim Diazotieren von 2-Phenyl-4-amino-5-acetamino-1.2.3-triazol (S. 191) in Eisessig mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit konzentrierter wäßriger Natriumacetat-Lösung (Thiele, Schleussner, *A.* **295**, 154). — Farblose oder hellgelbe Substanz. Verpufft bei 160°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 2-Phenyl-4-acetamino-1.2.3-triazol (S. 135) unter Entwicklung von Acetaldehyd und Stickstoff. Die Lösung in Benzol oder Äther gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorid des 2-Phenyl-5-diazo-4-acetamino-1.2.3-triazols (S. 343). Kuppelt mit Dimethylanilin in Eisessig-Lösung in der Kälte.

B. Stammkerne $C_nH_{2n-4}N_6$.

1. Stammkerne $C_4H_4N_6$.

1. Di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3′) $C_4H_4N_6$ = HC═N N═CH / HN·N:C—C:N·NH bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von „Cyanhydrazin" (Bd. II, S. 560) mit der vierfachen Menge Ameisensäure (Rimman, *B.* **30**, 1194). — Blättchen (aus Eisessig + konz. Salzsäure), Nadeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Verändert sich nicht bis 300°. Sublimiert bei höherer Temperatur in prismatischen Krystallen. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Alkalien. Löslich in Mineralsäuren.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1.1'-Diphenyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{16}H_{12}N_6$ = $\begin{matrix} HC{=}N \quad N{=}CH \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C{-}C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Oxaldiimidsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 268) mit der vierfachen Menge Ameisensäure (E. FISCHER, MÜLLER, *B.* **27**, 187). — Krystalle (aus Eisessig). F: 277° bis 278° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in heißen Mineralsäuren.

2. *Verbindung* $C_4H_4N_6$ („Diazodimethintetrazolin"), Formel I oder II. Das Mol.-Gew. ist in Wasser ebullioskopisch bestimmt (PELLIZZARI, *G.* **39** I, 534). — *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von symm. Diformylhydrazin (Bd. II, S. 93) auf 160°, neben anderen Produkten (P., *R. A. L.* [5] **8** I, 331; *G.* **39** I, 530, 533). — Blättchen (aus Alkohol). F: 263° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Hydrazin, Ameisensäure und 4-Amino-1.2.4-triazol.

I. N—CH=N / CH:N·N:CH / N=CH—N II. N:CH·N·CH:N / N:CH·N·CH:N

2. 5.5'-Dimethyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_6H_8N_6$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N \quad N{=}C\cdot CH_3 \\ HN\cdot N:C{-}C:N\cdot NH \end{matrix}$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-dimethyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{18}H_{16}N_6$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N \quad N{=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C{-}C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Bei kurzem Kochen von Oxaldiimidsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 268) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BLADIN, *B.* **21**, 3064; vgl. E. FISCHER, MÜLLER, *B.* **27**, 186). — Prismen (aus Alkohol). F: 222—223° (BL.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform (BL.). Beständig beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder starken Säuren (BL.). — $C_{18}H_{16}N_6$ + 2HCl. Krystallpulver (BL.). Wird durch Wasser zersetzt. Fast unlöslich in rauchender Salzsäure. — $C_{18}H_{16}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Tafeln (BL.).

1.1'-Di-p-tolyl-5.5'-dimethyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{20}H_{20}N_6$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N \quad N{=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C{-}C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Man leitet Dicyan in eine konzentrierte alkoholische Lösung von p-Tolylhydrazin und kocht das erhaltene (nicht näher beschriebene) Oxaldiimidsäure-bis-p-tolylhydrazid einige Minuten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BLADIN, *B.* **22**, 3116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 259—260° (BL.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser (BL.).

3. 5.5'-Diäthyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_8H_{12}N_6$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}N \quad N{=}C\cdot C_2H_5 \\ HN\cdot N:C{-}C:N\cdot NH \end{matrix}$.

1.1'-Diphenyl-5.5'-diäthyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{20}H_{20}N_6$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}N \quad N{=}C\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C{-}C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Bei kurzem Kochen von Oxaldiimidsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 268) mit überschüssigem Propionsäureanhydrid (BLADIN, *B.* **22**, 3115; vgl. E. FISCHER, MÜLLER, *B.* **27**, 186). — Prismen (aus Alkohol). F: 186,5—187° (BL.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (BL.). — $C_{20}H_{20}N_6$ + 2HCl. Mikroskopische Prismen (BL.).

1.1'-Di-p-tolyl-5.5'-diäthyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{22}H_{24}N_6$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}N \quad N{=}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C{-}C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine konzentrierte alkoholische Lösung von p-Tolylhydrazin und nachfolgenden kurzen Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Oxaldiimidsäure-bis-p-tolylhydrazids mit Propionsäureanhydrid (BLADIN, *B.* **22**, 3116). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 202—203° (BL.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (BL.).

4. Stammkerne $C_{10}H_{16}N_6$.

1. ***5.5'-Dipropyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3')*** $C_{10}H_{16}N_6$ =
$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C$=N N=$C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$
HN·N:C—C:N·NH .

1.1'-Diphenyl-5.5'-dipropyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{22}H_{24}N_6$ =
$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C$=N N=$C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$
$C_6H_5 \cdot N \cdot N$:C—C:$N \cdot N \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Bei kurzem Kochen von Oxaldiimidsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 268) mit überschüssigem Buttersäureanhydrid (BLADIN, *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsalensis* [3] **16** [1893], 116; vgl. E. FISCHER, MÜLLER, *B.* **27**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (BL.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Salzsäure (BL.).

2. ***5.5'-Diisopropyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3')*** $C_{10}H_{16}N_6$ =
$(CH_3)_2CH \cdot C$=N N=$C \cdot CH(CH_3)_2$
HN·N:C—C:N·NH .

1.1'-Diphenyl-5.5'-diisopropyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{22}H_{24}N_6$ =
$(CH_3)_2CH \cdot C$=N N=$C \cdot CH(CH_3)_2$
$C_6H_5 \cdot N \cdot N$:C—C:$N \cdot N \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BLADIN, *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsalensis* [3] **16** [1893], 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193,5° (BL.). Leicht löslich in Alkohol (BL.).

C. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_6$.

[Di-triazolo-4'.5':1.2;4''.5'':3.4-benzol][1]**, 1.2;3.4-Diaziminobenzol** $C_6H_4N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. FRIES, EMPSON, *A.* **389** [1912], 349. — *B.* Aus salzsaurem 4.5-Diamino-benztriazol (S. 331) und Natriumnitrit in saurer Lösung (NIETZKI, PRINZ, *B.* **26**, 2960). — Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt oberhalb 300° (N., P.). Wird aus der Lösung in konz. Salpetersäure durch Wasser unverändert abgeschieden (N., P.).

D. Stammkerne $C_nH_{2n-16}N_6$.

Di-[benztriazolyl-(5)]-methan, 5.5'-Methylen-di-benztriazol, 3.4;3'.4'-Bis-azimino-diphenylmethan $C_{13}H_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 3.4.3'.4'-Tetraamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 341) in verd. Schwefelsäure (MEYER, ROHMER, *B.* **33**, 261). — Nadeln. Schmilzt bei 155° zu einer gelben trüben Flüssigkeit, die bei 230° klar wird und sich dann zersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. Löslich in heißer verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure. Löslich in Natronlauge.

E. Stammkerne $C_nH_{2n-20}N_6$.

5.5'-Diphenyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{16}H_{12}N_6$ = $C_6H_5 \cdot C$=N N=$C \cdot C_6H_5$ / HN·N:C—C:N·NH .

1.5.1'.5'-Tetraphenyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3') $C_{28}H_{20}N_6$ =
$C_6H_5 \cdot C$=N N=$C \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot N \cdot N$:C—C:$N \cdot N \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Beim Kochen von Oxaldiimidsäure-bis-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 268) mit überschüssigem Benzoylchlorid (BLADIN, *B.* **22**, 3115). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Alkohol). F: 257—258° (BL.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser (BL.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1.1′-Di-p-tolyl-5.5′-diphenyl-di-[1.2.4-triazolyl]-(3.3′) $C_{30}H_{24}N_6$ = $C_6H_5\cdot C{=}N\ N{=}C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:C{-}C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2390. — *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine konzentrierte alkoholische Lösung von p-Tolylhydrazin und nachfolgenden kurzen Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Oxaldiimidsäure-bis-p-tolylhydrazids mit überschüssigem Benzoylchlorid (BLADIN, *B.* **22**, 3117). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Alkohol), Blättchen mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: ca. 300° (BL.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (BL.).

F. Stammkerne $C_nH_{2n-22}N_6$.

1.4-Dihydro-[di-chinoxalino-2′.3′:2.3;2″.3″:5.6-pyrazin][1]**), Fluorubin** $C_{16}H_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Man verschmilzt 2.3-Dichlor-chinoxalin (Bd. XXIII, S. 177) mit 2.3-Diamino-chinoxalin (Bd. XXIV, S. 381), bis der größte Teil der Schmelze erstarrt ist (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4048). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bis 300° nicht. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig mit gelber Fluorescenz, schwer löslich in wäßriger, leicht in alkoholischer Natronlauge mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Leicht löslich in Mineralsäuren mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz. — $2C_{16}H_{10}N_6 + 3HCl$. Goldflimmernde Blättchen. Sehr schwer löslich in überschüssiger Salzsäure. Wird durch Wasser zerlegt.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-30}N_6$.

Verbindung $C_{28}H_{26}N_6$ = $HN<\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\\CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\end{matrix}>NH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei Bis-[2-nitro-benzyl]-amin (Bd. XII, S. 1078).

H. Stammkerne $C_nH_{2n-36}N_6$.

1. **[Tri-chinoxalino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4;2‴.3‴:5.6-benzol]**[1]**)** („Benzotriphenazin") $C_{24}H_{12}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenazindichinon-(1.2.3.4) (Bd. XXIV, S. 520) mit 2 Mol o-Phenylendiamin-sulfat in Wasser auf dem Wasserbad (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1228). — Grünlichgelbe Nadeln. Nicht schmelzbar. Sublimiert teilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Löst sich ziemlich leicht in heißem Anilin und krystallisiert daraus in anilinhaltigen, rötlichbraunen Nadeln, die schon beim Behandeln mit Alkohol Anilin abgeben.

2. **6′.6″.6‴-Trimethyl-[tri-chinoxalino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4;2‴.3‴:5.6-benzol]**[1]**)** („Benzotritolazin") $C_{27}H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-phenazindichinon-(5.6.7.8) (Bd. XXIV, S. 520) mit überschüssigem 3.4-Diamino-toluol-salz in Wasser (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 324). Man behandelt rhodizonsaures Natrium (Bd. VIII, S. 535) mit überschüssigem 3.4-Diamino-toluol-salz und Natriumacetat in wäßr. Lösung und oxydiert das Reaktionsprodukt mit verd. Salpetersäure (N., K.). — Gelbe Nadeln mit $1CHCl_3$ (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

J. Stammkerne $C_nH_{2n-40}N_6$.

α.β-Bis-[4.6-diphenyl-1.3.5-triazinyl-(2)]-äthan, 2.2′-Äthylen-bis-[4.6-diphenyl-1.3.5-triazin] („Äthylentetraphenylhexacyanid") $C_{32}H_{24}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzonitril und Succinylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (KRAFFT, KOENIG, *B.* **23**, 2388). — Blättchen (aus Nitrobenzol). F: ca. 245°. Fast unlöslich in Alkohol.

$$C_6H_5\cdot C_3N_3(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_3N_3(C_6H_5)\cdot C_6H_5$$

II. Oxo-Verbindungen.

A. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_6$.

α.β-Bis-[5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-äthan, 3.3′-Äthylen-di-[1.2.4-triazolon-(5)] $C_6H_8O_2N_6$ =
$$\begin{matrix} OC & — & N & & N & — & CO \\ HN\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot & CH_2\cdot & \overset{\|}{C} & \cdot NH\cdot & NH \end{matrix}$$

3.3′-Äthylen-bis-[2-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid] bezw. **3.3′-Äthylen-bis-[2-phenyl-5-amino-1.2.4-triazol]** $C_{18}H_{18}N_8$ =
$$\begin{matrix} HN:C & — & N & & N & — & C:NH \\ HN\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot & CH_2\cdot & \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & NH \end{matrix}$$ bezw.
$$\begin{matrix} H_2N\cdot C & — & N & & N & — & C\cdot NH_2 \\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot & CH_2\cdot & \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N \end{matrix}$$
. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilinoguanidin (Bd. XV, S. 290) mit bernsteinsaurem Kalium und überschüssigem Succinylchlorid auf 120° (CUNEO, *G.* **29** I, 103). — Nadeln (aus Alkohol). F: 390°. Unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{18}H_{18}N_8+2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 245° (Zers.).

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_6$.

3.6-Dioxo-2.5-bis-[imidazyl-(4)-methyl]-piperazin, Lactam des Histidylhistidins, „Histidinanhydrid" $C_{12}H_{14}O_2N_6$ =
$$HC\begin{matrix}\diagup N—C\cdot CH_2\cdot HC<^{NH\cdot CO}_{CO\cdot NH}>CH\cdot CH_2\cdot C—N\diagdown \\ \diagdown NH\cdot \overset{\|}{C}H \qquad\qquad\qquad\qquad HC\cdot NH\diagup\end{matrix}CH$$
bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von [l-Histidin]-methylester (Bd. XXV, S. 515) im Rohr auf 100° (E. FISCHER, SUZUKI, *B.* **38**, 4184; *C.* **1905** I, 355). — Nadeln oder Prismen (aus heißem Wasser). F: ca. 340° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Löst beim Kochen in wäßr. Lösung Kupferoxyd mit blauer Farbe. Gibt mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag. — Hydrochlorid. Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 320° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{12}H_{14}O_2N_6+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 255° (korr.). Löslich in warmem Aceton, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Essigester, Äther und Benzol.

3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_6$.

1. **3'.3''-Dioxo-2'.3'.2''.3''-tetrahydro-[di-(1.2.4-triazino)-5'.6':1.2;6''.5'':4.5-benzol]** $C_8H_4O_2N_6$, Formel I.

I. $OC\langle N=\ldots=N\rangle CO$; $HN—N=\ldots=N—NH$ II. $OC\langle N=\ldots=N\rangle CO$; $C_6H_5\cdot N—N=\ldots=N—N\cdot C_6H_5$

2'.2''-Diphenyl-3'.3''-dioxo-2'.3'.2''.3''-tetrahydro-[di-(1.2.4-triazino)-5'.6':1.2; 6''.5'':4.5-benzol] („Dibenzolazodicarbonyl-m-phenylendiamin") $C_{20}H_{12}O_2N_6$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten aus m-Phenylen-bis-cyanamid (Bd. XIII, S. 50) und 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (PIERRON, *A. ch.* [8] 15, 268, 270). Bei der Einw. von Phosgen auf 4.6-Bis-benzolazo-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XVI, S. 388) (P.). Beim Behandeln von [4.6-Bis-benzolazo-phenylen-(1.3)]-bis-cyanamid mit warmer Salzsäure (P.). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 310°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther und Benzol. Unlöslich in Alkalien und Säuren. — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in 4.6-Bis-benzolazo-phenylendiamin-(1.3) über.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_6$.

1. ***1.2-Bis-[5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-benzol, 3.3'-o-Phenylen-di-[1.2.4-triazolon-(5)]*** $C_{10}H_8O_2N_6$ = $\overline{OC—N}$ $\overline{N—CO}$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot NH$.

3.3'-o-Phenylen-bis-[2-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)-imid] bezw. **3.3'-o-Phenylen-bis-[2-phenyl-5-amino-1.2.4-triazol]** $C_{22}H_{18}N_8$ = $HN:C—N$ $N—C:NH$ / $HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH$ bezw. $H_2N\cdot C—N$ $N—C\cdot NH_2$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$

B. Beim Erhitzen von salzsaurem Anilino-guanidin (Bd. XV, S. 290) mit phthalsaurem Kalium und Phthalylchlorid auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (CUNEO, *G.* 29 I, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in warmem Alkohol und Chloroform.

2. ***1.4-Bis-[5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-benzol, 3.3'-p-Phenylen-di-[1.2.4-triazolon-(5)]*** $C_{10}H_8O_2N_6$ = $\overline{OC—N}$ $\overline{N—CO}$ / $HN\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot NH$.

3.3'-p-Phenylen-bis-[2-phenyl-1.2.4-triazolon-(5)] bezw. **3.3'-p-Phenylen-bis-[2-phenyl-5-oxy-1.2.4-triazol]** $C_{22}H_{16}O_2N_6$ = $OC—N$ $N—CO$ / $HN\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH$ bezw. $HO\cdot C—N$ $N—C\cdot OH$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Oxydation einer alkoh. Lösung von 2 Mol 1-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 287) und 1 Mol Terephthalaldehyd mit Eisenchlorid (YOUNG, ANNABLE, *Soc.* 71, 217). — Krystalle. Bleibt bis 340° unverändert. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat (Nadeln aus Alkohol; F: 208—210°). — $Ag_2C_{22}H_{14}O_2N_6 + {}^3/_4 H_2O$. Niederschlag.

B. Oxy-oxo-Verbindungen.

2.4.6-Tris-[5-oxy-barbituryl]-phloroglucin, Phloroglucintrialloxan $C_{18}H_{12}O_{15}N_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 115817; *C.* 1901 I, 72; *Frdl.* 6, 165.

$OC\langle{NH\cdot CO \atop NH\cdot CO}\rangle C(OH)—C_6(OH)_3—C(OH)\langle{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}\rangle CO$; $HO\cdot C\langle{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}\rangle CO$

— *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von Alloxan und Phloroglucin in Wasser (B. & S., D. R. P. 114904; *C.* 1900 II, 1091; *Frdl.* 6, 163). — Nadeln. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200° (B. & S., D. R. P. 114904).

15. Verbindungen mit 7 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 7 N).

I. Stammkerne.

[Dichinoxalino-2′.3′:4.5; 2″.3″:6.7-benztriazol][1]) $C_{18}H_9N_7$, Formel I, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4.5.6.7-Tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 261) und o-Phenylendiamin in heißer alkoholischer Lösung (ZINCKE, *A.* **311**, 311). — Graues Pulver. Verändert sich nicht beim Erhitzen bis 260°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert mit konz. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gelbe Salze.

I. [Strukturformel: ...—NH— Triazolring] II. [Strukturformel: ...—N(C_6H_5)— Triazolring]

1-Phenyl-[dichinoxalino-2′.3′:4.5; 2″.3″:6.7-benztriazol] $C_{24}H_{13}N_7$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-4.5.6.7-tetraoxo-4.5.6.7-tetrahydro-benztriazol (S. 261) mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (ZINCKE, *A.* **313**, 284). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 260°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

II. Oxo-Verbindungen.

Dioxo-Verbindung $C_8H_{11}O_2N_7$, Formel III.

Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$, Formel IV (R u. R′ = H), bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Azidobenzol (Bd. V, S. 276) in Natriumäthylat-Lösung

III. $HN\langle{}^{N=C\cdot CH_3}_{CO-C}$ ... $^{CH_3\cdot C=N}_{C-CO}\rangle NH$, verbunden durch NH—NH—NH

IV. $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N=C\cdot CH_3}_{CO-C}$ ... $^{CH_3\cdot C=N}_{C-CO}\rangle N\cdot C_6H_5$; R·N——N——N·R′; $C_6H_5\cdot N\langle{}^{CO-CH}_{N=C\cdot CH_3}$ (?)

auf dem Dampfbad (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 290; vgl. v. WALTHER, R., *J. pr.* [2] **74**, 207). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 184° (H., R.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, etwas leichter in heißem Eisessig; löslich in Alkalilaugen und konz. Mineralsäuren mit orangegelber Farbe (H., R.). — Liefert bei der Oxydation mit 20%iger Salpetersäure bei 50° die Verbindung $C_{30}H_{25}O_3N_9$ (S. 608), beim Kochen mit 25%igem Wasserstoffperoxyd und Essigsäure die Verbindung $C_{30}H_{25}O_3N_9$, Bis-phenylmethylpyrazolon (S. 484) und andere Produkte (H., R.). Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure erhält man 1-Phenyl-4-amino-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 270) (H., R.). Gibt beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung 1-Phenyl-4.4-dichlor-3-methyl-pyrazolon-(5) (Bd. XXIV, S. 47) (H., R.). Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht die Verbindung $C_{30}H_{25}O_3N_9Br_2$ [braunrotes Pulver; F: 85° (Zers.); unbeständig] (H., R.). — $NH_4C_{30}H_{26}O_3N_9$. Dunkelrote Nadeln (H., R.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol. — $(NH_4)_2C_{30}H_{25}O_3N_9$. Hygroskopische, orangerote Krystalle (H., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_{30}H_{26}O_3N_9$. Dunkelrote Nadeln (H., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol mit dunkelroter Farbe, die auf Zusatz von Alkali in Orange übergeht. — $Na_2C_{30}H_{25}O_3N_9$. Orangerote Krystalle (H., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft blutrot. — $KC_{30}H_{26}O_3N_9$. Dunkelrote Nadeln (H., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $K_2C_{30}H_{25}O_3N_9$. Orangegelbe Krystalle (H., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{30}H_{25}O_3N_9$. Hellgelbe Krystalle (H., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $BaC_{30}H_{25}O_3N_9$. Orangerote Krystalle (H., R.). Leicht löslich in Wasser.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Verbindung $C_{30}H_{25}O_3N_9$. *B.* Aus der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$ (S. 607) bei der Oxydation mit 20%iger Salpetersäure bei 50° oder beim Kochen mit 25%igem Wasserstoffperoxyd und Essigsäure (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 299). — Braune Krystalle (aus Alkohol), Blättchen (aus Chloroform). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Chloroform. Unlöslich in kalten Alkalien. — Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge Bis-phenylmethylpyrazolon (S. 484) und Pyrazolblau (S. 493).

Monomethylderivat $C_{31}H_{29}O_3N_9$, Formel IV (S. 607) (R = H; R' = CH_3), bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Mononatriumsalz der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$, Methyljodid und Methanol auf dem Dampfbad (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 295). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Dinatriumsalz der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$ in wäßr. Lösung unter Kühlung (H., R.). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 207°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalilaugen.

Dimethylderivat $C_{32}H_{31}O_3N_9$, Formel IV (S. 607) (R u. R' = CH_3), bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Dinatriumsalzes der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$ mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 296). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 273° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

Diacetylderivat $C_{34}H_{31}O_5N_9$, Formel IV (S. 607) (R u. R' = $CO\cdot CH_3$), bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Kochen der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$ mit Essigsäureanhydrid HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 296). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig + Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalten Alkalien.

Monobenzoylderivat $C_{37}H_{31}O_4N_9$, Formel IV (S. 607) (R = H; R' = $CO\cdot C_6H_5$), bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Mononatriumsalz der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$ in heißem Wasser (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 297). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalilaugen.

Dibenzoylderivat $C_{44}H_{35}O_5N_9$, Formel IV (S. 607) (R u. R' = $CO\cdot C_6H_5$), bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des Dinatriumsalzes der Verbindung $C_{30}H_{27}O_3N_9$ mit Benzoylchlorid (HEIDUSCHKA, ROTHACKER, *J. pr.* [2] **80**, 297). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 201—202°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol. Unlöslich in kalten Alkalilaugen.

16. Verbindungen mit 8 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 8 N).

Di-tetrazolyl-(5.5') $C_2H_2N_8$ = $\begin{array}{l} N\!=\!=\!C\!-\!-\!-\!C\!=\!=\!N \\ N\!:\!N\cdot NH \quad HN\cdot N\!:\!N \end{array}$.

1.1'-Dioxy-[di-tetrazolyl-(5.5')] $C_2H_2O_2N_8$ = $\begin{array}{l} N\!=\!=\!C\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!C\!=\!=\!N \\ N\!:\!N\cdot N\cdot OH \quad HO\cdot N\cdot N\!:\!N \end{array}$. *B.* Aus dem Hydrazinsalz des Oxalsäure-dihydrazid-dioxims (Bd. II, S. 560) und Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung (WIELAND, *B.* **42**, 4205). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Explodiert sehr heftig beim Erhitzen auf 176°, ferner durch Schlag oder beim Reiben. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, sonst unlöslich. Färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb bis braun. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge auf dem Wasserbad in Blausäure, Kohlendioxyd, Ammoniak, Stickstoff und untersalpetrige Säure. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter schwachem Aufschäumen. Gibt mit Eisenchlorid schwache Braunrotfärbung.

Register für den sechsundzwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

E.

M.

N.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

X.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse in den früheren Bänden.)

Zu Band I.

Seite 785 Zeile 12 v. o. statt: „Dimethyloxazol" lies: „3.5-Dimethyl-isoxazol".

Zu Band III.

Seite 35 Zeile 24 v. o. statt: „unlösliche Cyansäure" lies: „unlösliche Cyanursäure".
„ 44 „ 4—3 v. u. statt: „jedoch konnten FALTA (*B*. **34**, 2678; **35**, 294) und PANZER (*C*. **1903** II, 423) auf diesem Wege überhaupt keinen Harnstoff erhalten." lies: „vgl. dagegen FALTA, *B*. **34**, 2678; **35**, 294; PANZER, *C*. **1903** II, 423."
„ 76 „ 3—2 v. u. statt: „Melam (Syst. No. 215)" lies: „Melamin (Syst. No. 3889)".
„ 662 „ 6 v. u. statt: „Syst. No. 4305" lies: „Syst. No. 4329".

Zu Band IV.

Seite 115 Zeile 21 v. o. statt: „Cyanursäurediäthylester" lies: „Isocyanursäurediäthylester".
„ 149 „ 18 v. o. statt: „SAUER" lies: „LAUER".

Zu Band V.

Seite 594 Zeile 12 v. u. statt: „**[4-Nitro-phenyl]-dichlor-methan**" lies: „**Phenyl-[4-nitro-phenyl]-dichlor-methan**".
„ 629 zwischen Zeile 2 und 1 v. u. schalte ein:
„4a. ***Perinaphthinden*** $C_{13}H_{10}$. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen in diesem Handbuch s. in nebenstehender Formel."
„ 777 1. Spalte Zeile 15 v. u. ist zu streichen.
„ 777 2. „ zwischen Zeile 4 und 5 v. o. schalte ein: „— nitrophenylmethan 594".
„ 786 1. „ Zeile 15 v. u. ist zu streichen.
„ 788 1. „ zwischen Zeile 11 und 10 v. u. schalte ein: „— dichlormethan 594."

Zu Band VI.

Seite 872 zwischen Zeile 17 und 16 v. u. schalte ein:
„**2-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol** $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B*. Aus 2-Amino-4-methoxy-1-methyl-benzol durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und langes Kochen mit Wassser (LIMPACH, *B*. **24**, 4139). — F: 47°. Kp: 245,5°."

Zu Band VII.

Seite 193 Zeile 13 v. u. statt: „$FeCl_3$" lies: „$FeCl_2$".
„ 765 „ 27 v. o. statt: „Syst. No. 4132" lies: „Syst. No. 4144".

Zu Band XII.

Seite 449 Zeile 8 v. u. statt: „Syst. No. 3899" lies: „Syst. No. 3889".
„ 887 „ 17 v. o. statt: „(F: 136°)" lies: „(F: 127—128°)".
„ 887 Anm 1. statt: „BIGGOTT" lies: „PIGGOTT".
„ 1062 Zeile 22 v. o. statt: „170°" lies: „107°".
„ 1073 zwischen Zeile 18 und 17 v. u. schalte ein:

„**p-Tolyl-[2-chlor-benzyl]-amin, [2-Chlor-benzyl]-p-toluidin** $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] (Syst. No. 3804) mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 110° (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 270). — Krystalle. F: 58° bis 61°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die äther. Lösung fluoresciert blauviolett. — $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178°. Leicht löslich in Alkohol. Dissoziiert mit Wasser."

Zu Band XIII.

Seite 371 Zeile 12—13 v. o. streiche: „, oder mit alkoh. Kali auf 120°".
„ 619 „ 28 v. o. statt: „P_2S_5" lies: „Phosphorpentachlorid".

Zu Band XIV.

Seite 339 Zeile 30 v. u. streiche: „30%igem".
„ 644 „ 7 v. u. statt: „Syst. No. 4329" lies: „Syst. No. 4331".

Zu Band XV.

Seite 168 Zeile 2—1 v. u. Der Satz: „Durch Quecksilberoxyd .... (P., *G.* **30** II, 460)." muß zusammen mit der nebenstehenden Formel dort gestrichen und auf Zeile 15 v. u. hinter „Leicht löslich (M., v. P.)." eingefügt werden.

Zu Band XVI.

Seite 238 Zeile 8—9 v. o. statt: „Gibt mit Hydrazinhydrat" lies: „Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat und Behandeln des entstandenen Hydrazids mit Natriumnitrit und Essigsäure".

Zu Band XVII.

Seite 14 zwischen Zeile 13 und 12 v. u. schalte ein:

„4a. ***α-Methyl-α-isopropyl-äthylenoxyd*** $C_6H_{12}O = [(CH_3)_2CH](CH_3)C\overset{}{<}_{O}\overset{}{>}CH_2$. *B.* Man behandelt das aus α-Methyl-α-isopropyl-äthylen (Bd. I, S. 218) mit Quecksilberoxyd und Jod in feuchtem Äther erhaltene Jodhydrin mit festem Kali in Äther (CLAESSENS, *Bl.* [4] **5**, 115, 118, 809). — Flüssigkeit. Kp: 100,7—101,4°; D°: 0,8413 (CL., *Bl.* [4] **5**, 811)."

Zu Band XXI.

Seite 17 Zeile 7 v. u. statt: „*J. pr.* [2] **166**" lies: „*J. pr.* [2] **66**".

Zu Band XXII.

Seite 271 Zeile 8—10 v. o. streiche den Passus: „— Das Bariumsalz gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 120° das Lacton der 4.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4300) und andere Produkte."

Zu Band XXIV.

Seite 157 Zeile 5 v. u. statt: „70$^0/_0$igem“ lies: „20$^0/_0$igem“.
„ 279 „ 8 v. u. statt: „Syst. No. 4172“ lies: „Syst. No. 4171“.
„ 376 „ 16 v. u. statt: „-1.3-thiazin“ lies: „-1.3-oxazin“.
„ 452 „ 1 v. u. nach: „(HILL, *B.* **9**, 1093)“ schalte ein: „Aus symm. Dimethylalloxantin (Syst. No. 4172) bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (E. FISCHER, *A.* **215**, 304).“
„ 503 „ 4 v. o. statt: „4.5.4′-Trioxy-2.6.2′.6′-tetraoxo-5-methylenamino- . . . .“ lies: „4.5.4′-Trioxy-2.6.2′.6′-tetraoxo-5′-methylenamino-. .“.
„ 529 2. Spalte zwischen Zeile 22 und 23 v. o. füge ein: „Acetylacetonthioharnstoff 94.“

Zu Band XXV.

Seite 202 Zeile 21 v. u. statt: „p.p-dicarbonsäure“ lies: „p.p-dicarbonsäure-diäthylester“.
„ 496 „ 6 v. u. statt: „in starker Salzsäure“ lies: „in verd. Salzsäure“.

„ 504 Formel VII . . . . statt:

O: HO·C=N NH CH HC NH N=C·OH :O

lies:

O: Br HO·C=N NH CH HC NH N=C·OH Br :O

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
PUSA